Über

Abbau- und Aufbauversuche mit Methylheptanon.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Paul Schulze

aus Chicago Ill. U.S.A.

Göttingen 1914.

Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei
(W. Fr. Kaestner).

Angenommen von der math.-naturwissensch. Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen Eltern.

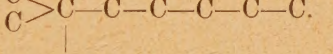
Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Göttingen auf Anregung und unter Leitung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach ausgeführt.

Herrn Geheimrat Wallach bin ich für die bei meiner Arbeit gewährte, vielseitige Unterstützung und für das erwiesene Wohlwollen zu stetem und herzlichem Danke verpflichtet.

Auch sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Borsche für seine freundliche Interessenahme herzlichst zu danken.

Einleitung.

Unter Methylheptanon versteht man das nach dem Paalschen oder Skitaschen Verfahren reduzierte Methylhexylenketon $C_8H_{14}O$ [1]). Es weist demnach folgendes Kohlenstoffskelett auf:



Die vorliegende Arbeit umfaßt einige Versuche, diese Kette einerseits durch Spaltung in Körper von niedrigerem, anderseits durch Synthese in solche von höherem Kohlenstoffgehalt überzuführen.

Während nun die Abbauversuche gegen jede Erfahrung verliefen und Produkte ergaben, deren Konstitution und chemische Natur teilweise noch der Aufklärung harren, lieferten die synthetischen Untersuchungen sofort ein klares Bild.

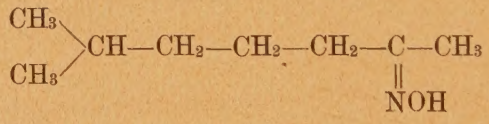
---

1) A. 381 S. 86.

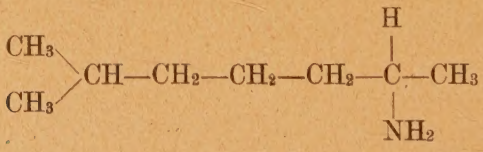
Erster Teil.

Allgemeine Ketonreaktionen des Methylheptanons.

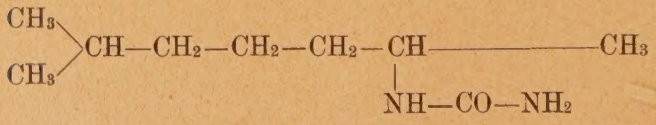
Angesichts des durchaus anormalen und rätselhaften Verlaufes der Abbauversuche konnten Zweifel über die Struktur des Methylheptanons entstehen. Es erschien deshalb zweckmäßig, dasselbe durch geeignete Reaktion genau zu identifizieren. Als gesättigtes Methylhexylenketon mußte das Methylheptanon allgemeine Ketoneigenschaften aufweisen und z. B. mit Hydroxylamin reagieren. Es lieferte in der Tat ein Oxim



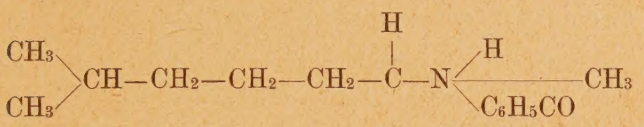
welches durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in die Base Methylheptanylamin übergeführt wurde.



Diese lieferte wieder mit KCNO den Harnstoff:



mit Benzoylchlorid das Benzoylheptanylamin



und endlich mit Benzoylisozyanat den Phenylharnstoff

Der Versuch endlich, die Base zu methylieren, war zwar erfolgreich, es war jedoch sehr schwer, eine kristallisierte Verbindung zu erhalten.

Vielfach wurde bei diesen Reaktionen statt der freien Base das Chlorhydrat derselben benutzt: $C_8H_{16}NH_2.HCl$; dasselbe bestand aus derben, in trockenem Äther unlöslichen Kristallen, die bei 136° schmolzen, und, im Vakuum destilliert, ein reines, weißes Sublimat lieferten.

Experimentelles.

Darstellung des Oxims aus dem Methylheptanon.

Zur Überführung des Methylheptanons in das Oxim erwies es sich als zweckmäßig, das Keton mit einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin zu kochen. Zur Oximierung von 50 g Methylheptanon suspendierte ich 60 g Hydroxylaminchlorhydrat in 150 ccm Methylalkohol, gab langsam unter guter Kühlung und Umrühren eine konzentrierte wässerige Lösung von 60 g Kalihydrat zu und saugte vom ausgefallenen Chlorkalium rasch ab. Mit der so erhaltenen Lösung des freien Hydroxylamins kochte ich das Methylheptanon eine Stunde lang am Rückflußkühler. Von dem Reak-

tionsprodukt wurde der Alkohol abdestilliert, bis Trübung entstand, der Kolbeninhalt mit Essigsäure schwach angesäuert und das Oxim durch Ausäthern isoliert. Die in der ätherischen Lösung vorhandene Essigsäure wurde durch Schütteln mit wenig Sodalösung entfernt, worauf die Lösung des Oxims über Chlorkalzium getrocknet wurde. Der neue Körper stellte ein gelbes, angenehm riechendes Öl dar.

Reduktion des Oxims.

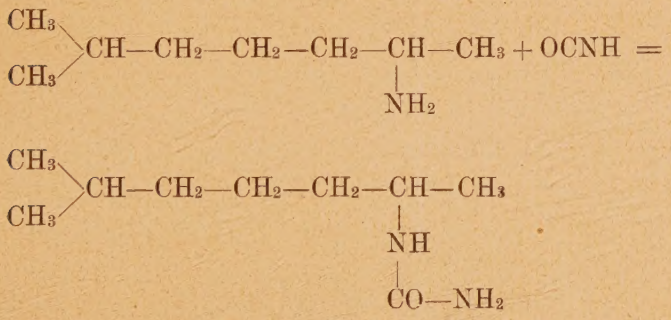
Durch Einwirkung von metallischem Natrium lassen sich Oxime in trockener alkoholischer Lösung leicht zu Basen reduzieren, aus denen gut kristallisierende Verbindungen erhalten werden können.

20 g des im Vakuum gereinigten Oxims wurden in etwa 250 g über Ätzkalk getrocknetem und destilliertem Äthylalkohol gelöst und in die am Rückflußkühler befindliche Lösung allmählich 20 g Natrium eingetragen. Nachdem das Metall vollständig gelöst war, wurde sofort mit Wasserdampf destilliert und das Destillat in eine mit überschüssiger Salzsäure beschickte Vorlage geleitet; die freie Base, die als trübes, widerlich riechendes Öl überging, wurde dadurch in ihr Chlorhydrat übergeführt. Das ganze Destillat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und ich erhielt einen Kristallbrei, der nach längerem Stehen fest wurde. Zur Reinigung des so erhaltenen Methylheptanylaminchlorhydrats löste ich dasselbe in Wasser auf und versetzte die Lösung mit einem Überschuß von Kali. Die hierdurch freigemachte Base wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Kali getrocknet und durch Einleiten eines trocknen Salzsäurestromes ein reines Salz in Form

weißer seideglänzender Kristallblättchen erhalten, die bei 136° schmolzen. Das erhaltene Produkt war zur Weiterverarbeitung vollkommen rein genug. Um ein absolut reines Präparat zu erhalten, kann man es im Vakuum destillieren. Durch Erhitzen des Chlorhydrats im Eikolben auf 218° erhielt ich bei 20 mm Druck ein weißes, reines Sublimat. Zur Vermeidung von Überhitzung wurde ein Metallbad angewendet.

Darstellung von Derivaten der Base.

Wegen seiner guten Kristallisationsfähigkeit findet man oft im Harnstoff ein ausgezeichnetes Mittel, Basen zu charakterisieren. Zu seiner Herstellung verfuhr ich folgendermaßen:



1 g des Chlorhydrats und 2 g Kaliumzyanat wurden in konzentrierter wässriger Lösung zusammengegeben und die Lösung mit etwas Essigsäure versetzt. Der Harnstoff, der sich bald als flockiger Körper abschied, wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Er lieferte weiße Kristallblättchen, die bei 137° schmolzen.

Analysenwerte:

0,550 g Subst. lieferten 0,3546 g CO_2 und 0,1567 g H_2O.

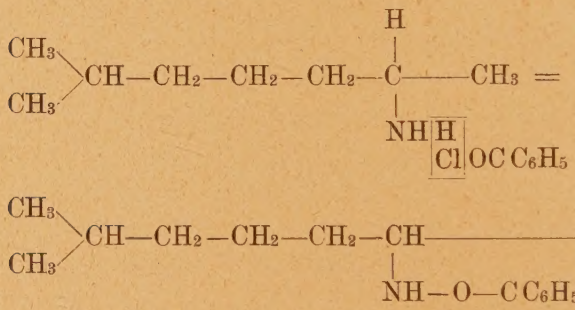
Gefunden: C = 62,41 % H = 11,31 %.

Berechnet für den Harnstoff $C_9H_{20}ON_2$:

C = 62,79 % H = 11,63 %.

Herstellung der Benzoylverbindung der Base.

Eine besonders häufig angewandte Reaktion zur Erkennung von NH_2-, NH- oder OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen ist die von Schotten-Baumann, welche auch hier eine gut kristallisierende Verbindung gab:



1 g der Base wurde mit 1,5 g Benzoylchlorid versetzt, das Gemisch mit starker Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und unter Schütteln auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Durch plötzliches Abkühlen erstarrte das abgeschiedene Öl zu einer gelben Masse, die an der Saugpumpe abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert wurde. Ich erhielt auf diese Weise weiße Kristalle vom Schmp. 78°.

Analysenwerte:

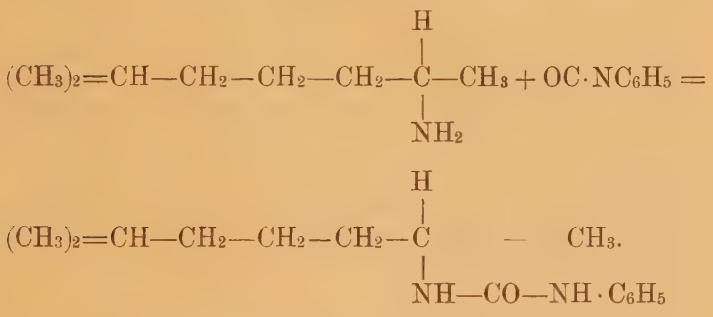
0,1609 g Subst. gaben 0,4548 g CO_2, 0,1437 g H_2O.

Gefunden: 77,09 % C 9,99 % H.

Berechnet für $C_{15}H_{23}ON$: 77,26 % C 9,87 % H.

Herstellung des Phenylharnstoffs aus der freien Base.

Als drittes Reagens zur Charakterisierung des Methylheptanylamins und somit des Methylheptanons selbst benutzte ich das Phenylisozyanat



1 g der freien Base wurde tropfenweise mit 0,92 g Phenylisozyanat versetzt. Die Reaktion trat sofort unter Erwärmen ein, und nach einigem Stehen war das ganze Gemisch zu einer glasartigen Masse erstarrt. Diese wurde zunächst zerkleinert und mit Ligroin gut ausgewaschen, wobei das Reaktionsprodukt das Aussehen eines weißen Pulvers annahm. Nach Abpressen auf Ton aus Methylalkohol umkristallisiert, erhielt ich weiße Nadeln vom Schmp. 96°.

Analysenwerte:

0,1558 g Subst. gaben 0,1379 g H_2O, 0,4143 g CO_2.

Gefunden: C = 72,52 % H = 9,89 %.

Berechnet für $C_{15}H_{24}ON_2$: C = 72,58 % H = 9,67 %.

Versuch, die Base in das Trimethylammoniumjodid überzuführen.

Der Versuch, die Base zu methylieren, gelang nur sehr schwer und unvollständig. Es wurde nach der Vorschrift von Wallach[1]) verfahren, indem die Base in überschüssiger Natronlauge suspendiert und nach und nach Jodmethyl eingetragen wurde. Daß eine Reaktion eintrat, konnte man an der sofort eintretenden Erwärmung erkennen. Ich erhielt aber durch Einengen der Lösung sehr wenige Kristalle, die leider nicht zur Verbrennung ausreichten. Sie schmolzen bei 204°.

1) Terpene und Kampfer S. 142.

Zweiter Teil.

Versuche, das Methylheptanon zu Körpern von niedrigerem Kohlenstoffgehalt abzubauen.

Die im vorigen Kapitel mitgeteilten Versuche verliefen fast ausnahmslos glatt und gaben Resultate, wie sie mit einem Keton der Formel des Methylheptanons

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—CH_2—CH_2—CO—CH_3$$

zu erwarten sind. Dasselbe muß gemäß seiner Entstehung aus Methylheptanylamin die Azetylgruppe $COCH_3$ tragen, und auf diese Voraussetzung gründeten sich die folgenden, wegen ihres ganz anormalen Verlaufes auffallenden Versuche.

Mittels Hypobromids kann man bekanntlich Methylketone und Methylketonsäuren oxydieren, wodurch unter Abscheidung von Bromoform oder Tetrabromkohlenstoff das ursprüngliche Molekül gespalten und in eine Säure von niedrigerem Kohlenstoffgehalt übergeführt wird.

$$RCO\,CH_3 + 3\,Br\,OK = R\,COOK + C\,Br_3H + 2\,KOH.$$

Analog werden nach Lieben Substanzen, welche die Gruppe CH_3CHOH oder CH_3CO enthalten, durch Jod in alkalischer Lösung unter Jodoformabspaltung ebenfalls zersetzt:

$$RCO\,CH_3 + 3\,KOH = RCO\,CJ_3 + 3\,KOH$$
$$RCO\,CJ_3 + KOH = R\,COOK + CJ_3H.$$

Die Anwendung von Natriumhypobromid zum Zwecke des Abbaues organischer Verbindungen findet sich sehr häufig in der Literatur. Es ist bisher kein daraufhin untersuchter Körper mit einer Azetylgruppe bekannt, der nicht durch Natriumhypobromid in eine kohlenstoffärmere Säure übergeführt werden konnte.

Was mußte sich nun hieraus für das Methylheptanon ergeben? Da kein Zweifel an dem Vorhandensein einer Azetylgruppe bestand, so war zu erwarten, daß durch Einwirkung von Natriumhypobromid Bromoform abgespalten und eine Säure mit 7 Kohlenstoffatomen entstehen würde.

$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 + 3\,BrOK =$$
$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOK + CBr_3{-}H + 2\,KOH.$$

Der Versuch ergab aber, daß Bromoform nicht abgespalten wird, sondern daß eine Säure mit dem ursprünglichen Gehalt von acht Kohlenstoffatomen entsteht. Ebenso wurde auch durch Jod in alkalischer Lösung keine Jodoformabspaltung erzielt. Da dieser Ausfall der Untersuchungen überraschte, so lag es nahe, nachzuforschen, wie das Methylheptanon sich gegen die gesonderte Einwirkung von Brom und Alkali verhielte. Es ist ja für Ketone charakteristisch, leicht mit Chlor oder Brom zu reagieren, wenn dem Karbonyl benachbarter Kohlenstoff Wasserstoffatome trägt. Vielleicht war es also möglich, durch direkte Einwirkung von Brom auf das Keton das Molekül energischer anzugreifen und zu lockern und durch darauf folgende Be-

handlung des gebromten Ketons mit Alkali eine Spaltung herbeizuführen. Aber auch diese Annahme erwies sich nicht als zutreffend; denn auch hier erhielt ich Körper mit dem ursprünglichen Kohlenstoffgehalt von acht Atomen; außerdem stellte sich eine neue Schwierigkeit ein insofern, als ich keine einheitlichen Produkte erhielt.

Es möge hier zunächst einiges über das gebromte Ausgangsketon selbst gesagt sein.

Über Di- und Tribrommethylheptanon.

Das Methylheptanon reagierte unter Bromwasserstoffabspaltung außerordentlich leicht mit freiem Brom. Ich erhielt ein zweifach und ein dreifach gebromtes Produkt, in dem durch Einwirkung von zwei bezw. drei Molekülen Brom zwei bezw. drei Wasserstoffatome des Ketons durch Brom ersetzt wurden.

Das Dibromid.

Es ergibt sich naturgemäß die Frage nach dem Mechanismus dieser Umsetzung. Neben der zunächst liegenden Annahme eines unmittelbaren Ersatzes des Wasserstoffs durch Brom verdient die Vorstellung von A. Lapworth hervorgehoben zu werden[1]). Dieser nimmt an, daß ein Keton vor Aufnahme von Brom zunächst in die Enolform übergeht, darauf Anlagerung von Brom an die so entstandene Doppelbindung und nachfolgende Abspaltung von Bromwasserstoff stattfindet.

$$CH_3—CO—CH_3 \rightarrow CH_3—COH=CH_2 \longrightarrow$$
$$CH_3—COH\ Br—CH_2Br \rightarrow CH_3—CO—CH_2—Br.$$

1) Soc. 85, 30 (1904).

Von noch größerem Interesse war es, hier festzustellen, wo die Bromatome hingewandert waren, ob sie Wasserstoffatome der Methylengruppe oder der Methylgruppen ersetzt hatten, etwa folgendermaßen:

I. $(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C{=}Br_2{-}CO{-}CH_3$

II. $(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}C{=}Br_2{-}H.$

Während beim Tribromid genaue Anhaltspunkte für die Konstitutionsbestimmung noch fehlen, liegen mehrere Tatsachen vor, die mit ziemlicher Sicherheit den Bau des Dibromids erkennen lassen und für obige Formel I sprechen. Aus der Oxydierbarkeit des Ausgangsketons mit Chromsäure ergab sich nämlich die leichte Angreifbarkeit des Moleküls bei dem α-Kohlenstoffatom; denn es entstand hierbei eine Säure mit sechs Kohlenstoffatomen und daneben allerdings nur durch den Geruch nachgewiesene Essigsäure

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad \beta \qquad \alpha \\ (CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 + 3\,O = \\ (CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH + COOH{-}CH_3. \end{array}$$

Ebenso erhielt ich nach der Abspaltung des Broms aus dem Dibromid mittels Alkali durch Oxydation des entstandenen Hauptproduktes mit Permanganat eine bromfreie Säure mit sechs Kohlenstoffatomen. Man wird demnach nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Brom ersetzt worden sind, und die Formel

$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C{=}Br_2{-}CO{-}CH_3$$

für das Dibromid aufstellt.

Das Tribromid.

Bereits bei der Darstellung des Dibromids wurde beobachtet, daß das Keton imstande war, mehr als zwei Atome Brom aufzunehmen. Der deshalb unternommene Versuch, es mit drei Molekülen Brom zu behandeln, lieferte ein dreifach gebromtes Keton.

Über die Abspaltung von Brom aus dem gebromten Methylheptanon und die dabei erhaltenen Produkte.

I. Abspaltung von Brom aus dem Dibromid.

Es ist erst von einer Abspaltung von Brom aus dem gebromten Methylheptanon kurz die Rede gewesen und auch darauf hingewiesen worden, daß die Ergebnisse der Abspaltung durchaus rätselhafte waren. Ich möchte nun auf die in Frage kommenden Verhältnisse näher eingehen.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Dibromid mittels eines Moleküls Natrium in alkoholischer Lösung ergab ein ungesättigtes, neutrales Produkt von acht Kohlenstoffatomen. Dieses erwies sich aber nur als ein Übergangsprodukt zu einer Säure mit ebensoviel Kohlenstoffatomen; denn sowohl bei der Behandlung des Dibromids mit Alkali, als auch bei der Einwirkung von Alkali auf das neutrale Produkt erhielt ich stets dieselbe Säure nach folgendem Schema:

$$\text{Dibromid} \xrightarrow{+\text{Kali}} \text{Säure}$$

$$\text{Dibromid} \xrightarrow{+\text{Na-Alkoholat}} \text{neutrales Produkt} \xrightarrow{+\text{Kali}} \text{Säure.}$$

Angesichts dieses Schemas ist es einleuchtend, daß bei Anwendung eines Überschusses von Natrium in alkoholischer Lösung das Zwischenprodukt in nicht zu berücksichtigender Menge auftreten konnte, sondern gleich zu der Säure weiter umgesetzt werden mußte. In der Tat ergab die Untersuchung folgendes: Bei Einwirkung der berechneten Menge, also eines Moleküls Natrium auf das Dibromid, entstand fast gar keine Säure, sondern hauptsächlich der neutrale Körper. Bei Anwendung eines Überschusses von Natrium trat das entgegengesetzte Mengenverhältnis auf; ich erhielt als Hauptprodukt die Säure und nur eine ganz geringe Menge des neutralen Produktes. Für dieses sowie für die Säure ergab sich dieselbe Bruttoformel, nämlich $C_8H_{14}O_2$.

Über den Kohlenstoffgehalt der Säure könnten Zweifel entstehen, insofern als die Analyse der freien Säure auf die Bruttoformel $C_7H_{12}O_2$ hinwies. Es ist jedoch aus folgenden Gründen ein Kohlenstoffgehalt von acht Atomen anzunehmen. Die Säure hatte durchweg einen ungenauen Siedepunkt, sodaß man annehmen mußte, daß Gemische vorlagen, die unmöglich einen sicheren Anhalt für die Feststellung des Kohlenstoffgehaltes der betreffenden Substanz geben konnten. Den Silbersalzen und Säureamiden muß hingegen als festen Verbindungen eine größere Reinheit zugeschrieben werden, und besonders zeigten die scharfen Schmelzpunkte der Amide, daß ich es mit durchaus einheitlichen Körpern zu tun hatte.

Es wurden nun Silbersalze und Amide aus Säuren hergestellt, die ich auf ganz verschiedene Weise erhalten hatte, nämlich teils durch Einwirken von Al-

kali auf das Di- und Tribromid, teils durch Verseifen der dabei entstehenden neutralen Produkte. Die erhaltenen Körper waren unter sich alle gleich und wiesen sämtlich mit voller Deutlichkeit einen Kohlenstoffgehalt von acht Atomen auf.

Während also an der Tatsache selbst nicht gezweifelt werden konnte, daß das Methylheptanon durch Einwirkung von Brom und Alkali seinen Kohlenstoffgehalt nicht verändert, sondern daß zwei neue Körper, eine Säure und ein neutrales Produkt, mit je acht Kohlenstoffatomen entstehen, war eine Erklärung für den Reaktionsverlauf schwer.

Theoretisch mußten ja die Versuchsergebnisse zunächst als unwahrscheinlich angesehen werden; denn wenn man mit Hinsicht auf die früheren Ausführungen die Formel:

$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CBr_2{-}CO{-}CH_3$$

als für das Dibromid feststehend betrachtet, so ist durch Einwirkung von Alkali nur eine Spaltung des Moleküls in einen Körper mit sechs Kohlenstoffatomen und in Essigsäure anzunehmen:

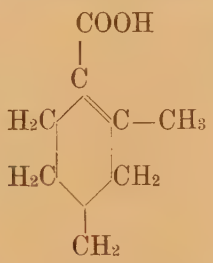
$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(BrH\,OH)\,OC{-}CH_3 =$$
$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(=O)H + CH_3COOH$$

Aber auch, wenn man andere Möglichkeiten für die Konstitution des Dibromids in Betracht zieht, wie z. B. die Formeln:

$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CBr_2H \quad \text{oder}$$
$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Br}{CH}{-}\underset{\displaystyle Br}{CH}{-}CO{-}CH_3,$$

so findet man keine Erklärung für die angegebenen Tatsachen.

Als eine annähernd befriedigende Deutung der Vorgänge könnte man allerdings einen Ringschluß annehmen, der unter anderem etwa so zustande kommen könnte, daß zwei Bromatome des gebromten Ketons in die endständige Methylgruppe eingetreten wären, worauf letztere durch Alkali in die Karboxylgruppe überginge, und daß ferner das Sauerstoffatom der Karbonylgruppe mit zwei Wasserstoffatomen einer der Methylgruppen der Isopropylgruppe sich als Wasser abspaltete. Hiernach könnte man etwa folgenden Körper erhalten:



Es entstände jedoch hierbei eine Säure von der Bruttoformel $C_8H_{12}O_2$, sodaß der Wasserstoffgehalt im Vergleich zu dem gefundenen zu niedrig wäre.

II. Über die Abspaltung von Brom aus dem Tribrommethylheptanon.

Auch die Behandlung des Tribromids mit Alkali lieferte keine übersichtlichen Resultate. Zwar zeigten die Reaktionsprodukte, daß eine Spaltung des Tribrommethylheptanons in Körper von niedrigerem Kohlenstoffgehalt eingetreten war; doch hatte ich Gemische von Verbindungen erhalten, die teils die Formel $C_6H_{12}O_2$,

teils die Formel $C_6H_{12}O$ aufwiesen. Daneben war wieder die Säure $C_8H_{14}O_2$ entstanden, also dieselbe, wie bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid.

Es muß späteren Untersuchungen überlassen bleiben, diese Verhältnisse aufzuklären.

Über die Bromierung des Methylheptenons.

Die leichte Aufnahmefähigkeit des Methylheptanons für Brom ließ vermuten, daß sich das Methylheptenon

$$(CH_3)_2=C:\ CH—CH_2—CH_2—CO—CH_3$$

infolge seines ungesättigten Charakters noch leichter bromieren lassen und daß aus dem bromierten, ungesättigten Keton sich durch Bromwasserstoffabspaltung ebenfalls eine Säure bilden würde. Es wurde deshalb versucht, fünf Bromatome einzuführen, zwei zur Aufhebung der Doppelbindung und drei zur Substitution dreier Wasserstoffatome. Das entstandene Produkt lieferte bei der Behandlung mit Alkali, wie das gebromte Methylheptanon, eine Säure, deren Untersuchung jedoch wegen der geringen Menge und der starken Verunreinigung durch Brom zu keinem befriedigenden Ergebnisse führte.

Experimentelles.

Versuche zur Spaltung des Methylheptanons mittels Natriumhypobromids und Hypojodids.

Die Versuche, das Methylheptanon in Körper von niedrigerem Kohlenstoffgehalt überzuführen, mögen hier

besonders deshalb dargelegt werden, weil sie, wie in der Einleitung hervorgehoben ist, infolge ihres negativen Verlaufes Interesse fordern.

Spaltungsversuche mittels Hypobromits.

Eine Lösung von 18,14 g KOH in 200 ccm Wasser wurde gut gekühlt, wobei die Temperatur auf -6^{0} sank, und darauf mit 8,6 ccm Brom versetzt. Die eigentliche Bromfarbe verschwand hierbei, und die Mischung nahm eine ausgeprägt gelbe Farbe an. Nachdem 6,9 g Keton zugegeben waren, wurde das ganze etwa eine Stunde lang gut geschüttelt. Hierbei wurde keine Abscheidung von Bromoform bemerkt, und das Keton wurde unverändert wieder zurückerhalten.

Vielleicht lag dieses Ergebnis an der Beschaffenheit des Ausgangsketons oder an den Mengenverhältnissen; denn ein zweiter Versuch mit frischem Ausgangsmaterial und etwas veränderten Mengenverhältnissen lieferte eine Bromoformabscheidung:

1,2 g Methylheptanon wurde zu einer Mischung von 1,6 ccm Brom mit 3,6 g NaOH und 90 g Wasser versetzt und geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, um das entstandene Bromoform zu entfernen. Der Rückstand wurde eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert Ich erhielt hierdurch eine Säure, die, nach der Analyse ihres Silbersalzes zu urteilen, nicht die erwarteten sieben, sondern acht Kohlenstoffatome besitzen mußte. Die Silberbestimmung ergab nämlich einen Silbergehalt von 43,26 %. Die Säuren, die ich später aus dem bromierten Methylheptanon durch Behandeln mit Alkali erhalten hatte, lieferten Silbersalze mit einem Silber-

gehalt von 43,52 %, 43,9 % und 43.41 %, und es wurden für eine Säure von der Bruttoformel $C_8H_{13}O_2Ag$ 43,33 % Ag berechnet. Für das Silbersalz einer Säure mit sieben Kohlenstoffatomen würde sich dagegen ein Silbergehalt von 46,99 % ergeben. Es bedarf daher wohl keines weiteren Beweises, daß durch Einwirkung von NaOBr auf das Methylheptanon eine Säure mit acht Kohlenstoffatomen entstanden war.

Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung auf das Methylheptanon.

Wie Brom mit Alkali in der Regel imstande ist, azethylhaltige Körper zu zerlegen, so kann man auch, wie im theoretischen Teile näher ausgeführt ist, auch mit alkalischer Jodlösung einen Abbau azethylhaltiger Körper bewirken, wobei stets Jodoformbildung auftritt. Bei meinen Versuchen mit Methylheptanon trat jedoch eine Abweichung ein. Die Untersuchung wurde folgendermaßen ausgeführt:

1 g Methylheptanon wurde mit 6 g-Atomen = 5,9 g Jod und überschüssiger Pottaschelösung zusammengebracht und auf dem Wasserbade digeriert und gekocht. Es trat hierbei kein Jodoformgeruch auf; auch bei der Wasserdampfdestillation ging kein Jodoform über, sondern zuerst etwas unverändertes Keton und dann ein grünlich gefärbtes Öl, schwerer als Wasser und von stechendem Geruch; dasselbe ließ sich durch Erhitzen mit Alkali leicht zerlegen. Man sieht hier eine Analogie zu der später beobachteten Erscheinung, daß durch Zerlegen des Dibrommethylheptanons mit Alkali auch ein durch Alkali verseifbares Öl entsteht.

Nachdem das durch die Reaktion des Methylhep-

tanons mit Jod entstandene Öl vollständig abgeblasen war, erhielt ich durch Ansäuern des Rückstandes eine organische Säure. Die erzielte Menge reichte jedoch für eine Analyse nicht aus. Der ganze Vorgang, das Ausbleiben der Jodoformreaktion und das Entstehen der Säure neben einem neutralen Öl, zeigt jedenfalls, daß hier anormale Verhältnisse auftreten, und weist schon deutlich auf die im nächsten Abschnitt behandelten Erscheinungen hin.

II. Über die getrennte Einwirkung von Brom und Alkali auf Methylheptanon und die dabei entstehenden Produkte.

Da infolge der Verschiedenheit und der großen Anzahl der Versuche Unklarheiten in der Darstellung entstehen könnten, so möge hier eine kurze Disposition über die Behandlung obigen Themas vorangeschickt werden.

A. Darstellung des Di- und Tribromids aus dem Methylheptanon und Bromierung des Methylheptenons.

B. Abspaltungsreaktionen

I. Aus dem Dibromid

1) durch theoretisch berechnete Mengen Natriummethylat,

2) durch überschüssiges Natriummethylat.

3) durch wässriges Alkali.

II. Aus dem Tribromid durch Natriummethylat.

C. Verseifungs-, Reduktions- und Oxydationsversuche mit dem aus dem Dibromid durch Natriumalkoholat erhaltenen Körper $C_8H_{14}O_2$.

A. Darstellung des Di- und Tribromids aus dem Methylheptanon.

I. Darstellung des Dibromids.

Als Ausgangsmaterial diente das gewöhnliche Methylheptanon, das durch Wasserdampfdestillation gereinigt und sodann nach Skita in das Methylheptanon übergeführt wurde und zwar in methylalkoholischer Lösung. Das gesättigte Keton wurde zunächst mit Pottasche getrocknet und mit zwei Molekülen Brom behandelt.

Die Bromierung wurde sowohl in ätherischer als auch in Eisessiglösung vorgenommen; da der ersteren Methode wegen ihrer Sauberkeit und Bequemlichkeit unbedingt der Vorzug gebührt, so möge sie allein hier Berücksichtigung finden.

Die Substanz wurde in trocknem Äther gelöst und die auf zwei Moleküle berechnete Menge Brom tropfenweise zugegeben. Die Lösung blieb anfangs rot, entfärbte sich aber plötzlich nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur, rascher noch bei ganz gelindem Erwärmen. Erst jetzt wurde die Bromierung fortgesetzt und zwar bei einer Temperatur von etwa $+25^0$, indem mit Eiswasser gekühlt wurde. Zur Entfernung des gebildeten Bromwasserstoffs wurde das Reaktionsgemisch mit Soda neutralisiert und das überschüssige Brom mit einigen Tropfen schwefliger Säure entfernt. Hierauf wurde der Äther abdestilliert und das gebromte Keton im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt war sehr ungenau, ein Zeichen, daß Gemenge vorlagen. Das Produkt ging bei 10 mm Druck zwischen 120 und 160^0 über, die Hauptfraktion bei etwa 140^0. Das Destillat, das bei 137^0 überging, wurde auf Brom untersucht, wobei sich ein Bromgehalt von zwei Atomen ergab.

0,1916 g gaben 0,2590 g AgBr.

Gefunden: 57,52 % Br.

Berechnet für $C_8H_{14}Br_2O$: 55,94 „ „

Ein Versuch, das Dibromid in das Semikarbazon überzuführen, gelang zwar, jedoch zeigte der erhaltene Körper außer der Eigenschaft, die Schleimhäute ungemein stark zu reizen, die Neigung zu leichter Zersetzung, sodaß er nicht einmal durch Umkristallisation gereinigt werden konnte. Er schmolz bei 152°.

II. Darstellung des Tribromids.

Der gefundene Bromgehalt des Dibromids zeigt, daß die Verbindung etwas mehr Brom enthält, als dem theoretischen Wert entspricht, und deutet darauf hin, daß die Bromierung des Methylheptanons nicht erschöpfend war. Es wurde deshalb mit Erfolg versucht, das Ausgangsketon in ein Tribromid überzuführen. Dies geschah entsprechend der Darstellung des Dibromids, indem zur trocknen ätherischen Lösung des Methylheptanons die auf drei Moleküle berechnete Menge Brom tropfenweise zugegeben wurde. Der Siedepunkt war im allgemeinen schärfer und lag höher als der des Dibromids, nämlich zwischen 155° und 165° bei 14 mm Druck.

Die Analysen stimmten annähernd auf ein Methylheptanon, in dem drei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt waren.

0,1652 g Substanz gaben 0,2628 g AgBr.

Gefunden: 67,70 % Br.

Berechnet für $C_8H_{13}Br_3O$: 66,06 „ „

Bei der vollständigen Analyse gaben 0,3022 g Substanz 0,30 g CO_2, 0,1019 g H_2O.

Gefunden: C = 27,16 % H = 3,77 %.
Berechnet für $C_8H_{13}Br_3O$: C = 26,30 „ H = 3,56 „

Auch bei der Brombestimmung des Tribromids fand sich also mehr Brom, als der Theorie entsprechen würde. Jedoch muß dies auf Verunreinigung der Substanz zurückgeführt werden. Jedenfalls ist mit drei Bromatomen die Aufnahmefähigkeit des Methylheptanons für Brom erschöpft, denn es war bei der Bromierung solange Brom zugesetzt worden, bis das ganze Reaktionsgemisch die rotbraune Farbe des Broms angenommen hatte, ein Zeichen, daß kein Brom mehr absorbiert wurde.

III. Die Bromierung des Methylheptenons.

Die Bromierung des Methylheptenons ging bedeutend lebhafter vor sich als die des gesättigten Ketons; sie mußte daher, um Verharzung zu vermeiden, unter sehr starker Kühlung vorgenommen werden. Es entstand durch Einwirkung von vier Molekülen Brom ein Körper, der starke Neigung zur Polymerisation zeigte; er ließ sich deshalb im Gegensatz zum gesättigten Bromid weder mit Wasserdampf noch im Vakuum destillieren, lieferte aber, mit Alkali behandelt, eine Säure. Ob das Methylheptenon tatsächlich fünf Bromatome aufzunehmen vermag, wurde nicht untersucht, da das erhaltene Bromid nicht destilliert werden konnte und infolgedessen zur Analyse zu unrein erschien.

B. Abspaltungsreaktionen.

I. Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid

1) durch Natriummethylat.

Ich löste eine auf ein Mol berechnete Menge Natrium

in Methylalkohol derart, daß eine möglichst konzentrierte Lösung entstand. Das Dibromid wurde tropfenweise zugegeben und erlitt sofort eine Zersetzung unter starker Abscheidung von Natriumbromid. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Ich ließ das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade stehen und destillierte darauf mit Wasserdampf. Dabei ging ein hell grün gefärbtes, angenehm riechendes, neutrales Öl über, das mit Äther aufgenommen und mit $CaCl_2$ getrocknet wurde. Die späteren Untersuchungen zeigten, daß ein ungesättigter Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O_2$ vorlag. Der Kolbenrückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch eine milchige Trübung entstand, ein Hinweis darauf, daß bei der Reaktion gleichzeitig eine Säure entstanden war. Da sich diese jedoch durch Brom stark verunreinigt zeigte, so erhielt ich auch ein bromhaltiges Silbersalz, das infolge seiner leichten Zersetzbarkeit für eine Analyse nicht geeignet war.

Aber auch das neutrale Produkt wies eine Verunreinigung durch Brom auf, die eine einwandfreie Analyse unmöglich machte.

0,1976 g Subst. gaben 0,760 g AgBr und 1,63 % Br.

Zur Erzielung bromfreier Produkte wurde folgendermaßen verfahren:

Mit Zink und Schwefelsäure wurde auf dem Wasserbade eine lebhafte Wasserstoffentwicklung erzeugt. Hierauf wurde die wässrige Lösung der Säure oder das neutrale Öl zugegeben und solange der Reduktion ausgesetzt, bis die Bromreaktion verschwunden war. Diese Art der Behandlung hatte keine Sättigung der

doppelten Bindung zur Folge; die Produkte blieben nach wie vor gegen Permanganat unbeständig.

Als leichter und eleganter erwies sich die Entbromung unter gleichzeitiger Aufhebung der doppelten Bindung nach dem Reduktionsverfahren von Skita; dasselbe kann ja bekanntlich auch für saure Lösungen angewandt werden, sodaß der gebildete Bromwasserstoff nicht störend wirkt.

Erst nachdem beide Körper, neutrales Produkt und Säure, vollkommen bromfrei waren, wurden sie analysiert und weiter verarbeitet.

Untersuchung des neutralen Produkts.

Dieses wurde im Vakuum destilliert, wobei es zwischen 80° und 90° bei 12 mm Druck überging.

Analysenwerte:

a. 0,1323 g Subst. gaben 0,3288 g CO_2, 0,1253 g H_2O.
Gefunden: 67,47 % C, 10,60 % H.

b. 0,1570 g Subst. gaben 0,3878 g CO_2, 0,1451 g H_2O.
Gefunden: 67,37 % C, 10,34 % H.

Berechnet für $C_8H_{14}O_2$: 67,56 „ C, 9,93 „ H.

Die Untersuchungen dieses Körpers $C_8H_{14}O_2$ umfassen den größten Teil der Untersuchung über die Abspaltungsprodukte des Dibromids überhaupt. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, habe ich daher die Abwandlungsprodukte von $C_8H_{14}O_2$ in einem besonderen Kapitel behandelt und will zunächst einiges über die Säure sagen, die als Begleiterin des neutralen Körpers aufgetreten war, ferner auch auf die Einwirkung von überschüssigem Natriummethylat und von wässrigem Alkali auf das Dibromid eingehen.

1. Über die durch Einwirkung der berechneten Menge Natriummethylat auf das Dibromid entstehende Säure.

Um aus dem Dibrommethylheptanon durch Behandeln mit einem Molekül Natrium eine zur Untersuchung genügende Menge Säure zu bekommen, war ich gezwungen, große Quantitäten des Dibromids in kleinen Portionen zu verarbeiten. Denn die Säure trat immer nur in kleinen Mengen und als Nebenprodukt auf, und je größere Mengen des Dibromids auf einmal verarbeitet wurden, desto größer waren die dabei auftretenden Verharzungen und desto kleiner die Ausbeuten an Säure.

Die durch das oben geschilderte Reduktionsverfahren völlig entbromte Säure wurde mit Äther aufgenommen, mit Chlorkalzium getrocknet und im Vakuum destilliert. Sie ging bei 10 mm Druck teils zwischen 117° und 118°, teils zwischen 128° und 130° über. Sie wurde sowohl frei analysiert, als auch in Form ihres Silbersalzes und des Amides. Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt ist und im folgenden gezeigt werden wird, stimmte die Analyse der freien Säure auf einen Körper mit sieben Kohlenstoffatomen, während die Untersuchung des Silbersalzes und des Amides für das Vorhandensein von acht Kohlenstoffatomen sprach.

Analysenwerte:

1. Der freien Säure:

a) 0,0996 g Subst. gaben 0,2403 g CO_2, 0,0972 g H_2O.
Gefunden: 65,80 % C, 10,92 % H.

b) 0,1312 g Subst. gaben 0,3153 g CO_2, 0,1182 g H_2O.
Gefunden: 65,54 % C, 10,08 % H.

c) 0,1095 g Subst. gaben 0,2614 g CO_2, 0,1011 g H_2O.

Gefunden: 65,11 % C, 10,32 % H.
Berechnet für $C_7H_{12}O_2$: 65,58 „ „ 9,44 „ „

2. Des Silbersalzes:

a) Ag-Bestimmungen 0.2196 g Subst. gaben 0,0964 g Ag und 43,90 % Ag.
Berechnet für $C_8H_{13}O_2Ag$: 43,33 % Ag.

b) Vollständige Analyse: 0,1711 g Subst. gaben 0,2372 g CO_2, 0,0833 g H_2O, 0,0743 g Ag.
Gefunden: 37,80 % C 5,44 % H 43,40 % Ag.
Ber. für $C_8H_{13}O_2Ag$: 38,56 „ „ 5,26 „ „ 43,33 „ „

Zum Vergleich seien die theoretischen Werte für ein Silbersalz mit sieben Kohlenstoffatomen angeführt: Ein solches Salz von der Bruttoformel $C_7H_{11}O_2Ag$ würde 35,75 % C, 4,72 % H, 46,99 % Ag aufweisen.

Der Unterschied zwischen diesen Zahlen und den gefundenen bezw. berechneten für eine Säure von acht Kohlenstoffatomen läßt eigentlich keinen Zweifel zu, daß es sich hier tatsächlich um eine Säure mit acht Kohlenstoffatomen handeln müsse. Allein der Umstand, daß die Analyse der freien Säure für die Anwesenheit von sieben Kohlenstoffatomen sprach, ferner die Vermutung, daß das Silbersalz vielleicht nicht ganz rein sein könnte, ließen weitere Untersuchungen dringend geboten erscheinen.

Das Amid.

Es war wünschenswert, ein Derivat der Säure herzustellen, dessen Reinheit außer Frage stand und das deshalb einen sicheren Anhalt für die Erledigung der Frage bieten dürfte. Als ein solches Derivat erwies sich das Amid. Die Amide eignen sich infolge ihrer

guten Kristallisationsfähigkeit überhaupt zur Charakterisierung von Säuren, und auch hier erhielt ich einen Körper, der sich leicht umkristallisieren ließ und infolge seines scharfen Schmelzpunktes die größte Reinheit versprach.

Zur Herstellung wurde die freie Säure mit der gleichen Menge Phosphortrichlorid versetzt und auf dem Wasserbade etwa zwei Stunden auf 40° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf in überschüssigen, konzentrierten Ammoniak, das zur Vermeidung der Nitrilbildung auf etwa $-10°$ abgekühlt war, gegossen, wobei sich das Amid in derben Flocken abschied. Es wurde abfiltriert, mit konzentriertem Ammoniak und Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen, glasartigen, feinen Kristallblättchen schmolzen bei 145°.

Analysenwerte:

0,1404 g Substanz gaben 0,3521 g CO_2, 0,1395 g H_2O.

Gefunden:	68,39 % C	11,14 % H.
Berechnet für $C_8H_{15}ON$:	68,02 „ „	10,81 „ „

Ein Amid mit sieben Kohlenstoffatomen und der entsprechenden Bruttoformel $C_7H_{13}ON$ würde 66,12 % C, und 10,31 % H aufweisen.

Mit Hinsicht auf die Untersuchungen des Silbersalzes und besonders des Amids muß man also unbedingt zu dem Schluß kommen, daß durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibrommethylheptanon neben dem neutralen Produkt $C_8H_{14}O_2$ eine Säure mit ebenfalls acht Kohlenstoffatomen und der gleichen Bruttoformel $C_8H_{14}O_2$ entsteht.

2. Einwirkung von überschüssigem Natriummethylat auf das Dibrommethylheptanon.

Es lag nahe anzunehmen, daß durch einen Überschuß von Natriummethylat das bromierte Methylheptanon stärker angegriffen würde als durch Anwendung der berechneten Menge Alkali, und daß dabei eine Säure mit sieben oder weniger Kohlenstoffatomen entstehen könnte.

Die Versuche ergaben nun, daß durch Einwirkung von zwei Molekülen Natriummethylat statt eines Moleküls wiederum ein neutrales Produkt und eine Säure mit acht Kohlenstoffatomen entstehen, daß aber hierbei die Säure das Hauptprodukt und der neutrale Körper das Nebenprodukt bilden. Man könnte deshalb vermuten, daß der früher erhaltene, durch Umsetzen mit einem Molekül Natriummethylat und dem Dibromketon entstehende Körper $C_8H_{14}O_2$ nur ein intermediäres Produkt bei der Bildung der Säure wäre und selbst durch Verseifen mit Alkali eine Säure liefern könnte. Diese Annahme fand in einer späteren Untersuchung ihre Bestätigung.

Die nunmehr als Hauptprodukt erhaltene Säure wurde ebenfalls zunächst frei untersucht:

0,2059 g Substanz gaben 0,4880 g CO_2, 0,1892 g H_2O.

Gefunden:	64,64 % C	10,28 % H.
Berechnet für $C_8H_{14}O_2$:	67,56 „ „	9,93 „ „
Berechnet für $C_7H_{12}O_2$:	65,58 „ „	9,44 „ „

Wie man sieht, stimmen die erhaltenen Werte weder auf eine Säure mit sieben noch auf eine mit acht Kohlenstoffatomen, jedoch lieferte das Amid bessere Resul-

tate und wies mit Sicherheit auf einen Kohlenstoffgehalt von acht Atomen hin. Die Analyse ergab dieselben Werte, wie die im vorigen Kapitel bei der Untersuchung des Amids erhaltenen:

0,1611 g Substanz gaben	0,4015 g CO_2,	0,1597 g H_2O.
Gefunden:	68,52 % C	11,18 % H.
Berechnet für $C_8H_{15}ON$:	68,02 „ „	10,81 „ „

3. Einwirkung von wässrigem Alkali auf das Dibromid.

Nach den vergeblichen Versuchen, das Dibrommethylheptanon durch Natriummethylat in kohlenstoffärmere Körper überzuführen, ließ ich auch wässriges Alkali auf das bromierte Keton einwirken.

40 g des gebromten Ketons wurden mit einer 20 %igen Kalilauge geschüttelt. Die Mischung reagierte bald unter starker Erwärmung und Rotfärbung. Bei der Wasserdampfdestillation ging eine geringe Menge eines neutralen Öles über. Als Hauptprodukt wurde eine Säure gewonnen, die im Vakuum bei 15 mm Druck und 120° destilliert wurde; sie ließ sich nach Skita, ohne daß sie in ein Salz übergeführt zu werden brauchte, frei reduzieren. Nach der Reduktion roch die Flüssigkeit esterartig; es hatten sich Spuren eines neutralen Körpers gebildet. Deshalb wurde das Ganze neutralisiert, mit Wasserdampf behandelt und die Säure wieder freigemacht. Auf diese Weise von allen neutralen Beimengungen befreit, wurde sie im Vakuum gereinigt und ging unter 11 mm Druck zwischen 120 und 130° über. Sie lieferte ein Amid vom Schmp. 113°.

Analysenwerte:

0,1718 g Substanz gaben 0,3886 g CO_2, 0,1718 g H_2O.

Gefunden: 67,76 % C 12,29 % H.
0,1895 g Substanz gaben 0,4683 g CO_2, 0,2052 g H_2O.
Gefunden: 67,40 % C 12,12 % H.
Berechnet für $C_8H_{17}ON$: 66,82 „ „ 12,50 „ „

Ein gesättigtes Amid mit sieben Kohlenstoffatomen würde folgende theoretischen Werte ergeben:

Für $C_7H_{15}ON$: 65,12 % C 11,63 % H.

Die gefundenen Analysenwerte zeigen also, trotzdem sie nicht innerhalb der Fehlergrenzen mit den theoretisch berechneten übereinstimmen, daß es sich hier nur um eine Säure mit acht Kohlenstoffatomen handeln kann. Der Versuch hatte also gezeigt, daß auch wässriges Alkali das Dibrommethylheptanon nicht anders zu beeinflussen vermag als Natriumalkoholat.

II.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Tribromid mittels Natriummethylat.

Wie im theoretischen Teile bereits erwähnt wurde, war es nicht möglich, aus dem Tribromid glattere und übersichtlichere Resultate zu erzielen als aus dem Dibromid, jedoch waren die aus dem Tribromid durch Bromwasserstoffabspaltung entstehenden Produkte aus verschiedenen Gründen von besonderem Interesse.

Es war im vorigen Kapitel der Beweis erbracht, daß aus dem Dibromid durch Bromwasserstoffabspaltung nur Körper mit acht Kohlenstoffatomen entstehen. Im Gegensatz hierzu erhielt ich aus dem Tribromid durch Natriummethylat ein Gemisch zweier neutraler Körper mit sechs Kohlenstoffatomen und daneben eine Säure

mit acht Kohlenstoffatomen; letztere erwies sich als dieselbe, wie die aus dem Dibromid erhaltene.

Bei Anwendung der für drei Atome berechneten Menge Natriummethylat lieferte auch das Tribromid den neutralen Körper als Haupt- und die Säure als Nebenprodukt; letztere entstand allerdings in etwas besserer Ausbeute als bei Anwendung von Dibromid. Beide Körper waren durch Brom verunreinigt und wurden vor ihrer Verarbeitung durch nascierenden Wasserstoff entbromt.

Der mit $CaCl_2$ getrocknete neutrale Körper wurde im Vakuum bei 15 mm Druck destilliert, wobei er einen sehr ungenauen Siedepunkt zeigte. Die Hauptmenge ging jedoch bei etwa 50° über.

Die erste Analyse lieferte folgende Werte:

0,1498 g Substanz gaben 0,3944 g CO_2, 0,1662 g H_2O.
Gefunden: 71,81 % C 12,42 % H.
Berechnet zu $C_6H_{12}O$: 71,91 „ „ 12,03 „ „

Die Kontrollanalyse lieferte auffallenderweise bedeutend niedrigere Werte:

0,1680 g Substanz gaben 0,3724 g CO_2, 0,1513 g H_2O.
Gefunden: 60,46 % C 10,09 % H.

Nach diesen Zahlen zu urteilen, mußte in dem neutralen Produkt noch eine Verbindung $C_6H_{12}O_2$ enthalten sein; denn die theoretischen Werte für diesen Körper würden sein: 62,06 % C und 10,35 % H.

Obwohl also der Reaktionsvorgang bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Tribromid noch nicht aufgeklärt und die entstandenen Produkte noch nicht genau identifiziert werden konnten, so ergab die Untersuchung mit absoluter Gewißheit, daß das Tribrom-

methylheptanon im Gegensatz zum Dibromid durch Alkali in Körper von niedrigerem Kohlenstoffgehalt übergeführt werden kann.

Neben dieser Spaltung des Moleküls aber läuft die Bildung eines Körpers mit acht Kohlenstoffatomen einher, wie die Analysen des Silbersalzes der erhaltenen Säure zeigen.

0,1678 g Substanz gaben 0,2337 g CO_2, 0,0822 g H_2O, 0,0726 g Ag.

Gefunden:	37,82 % C	5,48 % H	43,27 % Ag.
Ber. zu $C_8H_{13}O_2Ag$:	38,56 „ „	5,26 „ „	43,31 „ „

Die gefundenen Werte stimmen überein mit den Zahlen, die sich bei der Analyse des Silbersalzes der aus dem Dibromid entstandenen Säure ergeben hatten. Die anfänglichen Zweifel also, daß überhaupt aus dem Methylheptanon durch Brom und Alkali ein Körper mit acht Kohlenstoffatomen entstehen könnte, dürften hiermit beseitigt sein.

C. Verseifungs-, Reduktions- und Oxydationsversuche mit dem aus dem Dibromid erhaltenen neutralen Produkt $C_8H_{14}O_2$.

Ich möchte nunmehr auf den Körper eingehen, der von allen aus dem bromierten Methylheptanon erhaltenen Reaktionsprodukten wohl das größte Interesse beanspruchen dürfte.

Es war bereits angedeutet worden, daß der Körper $C_8H_{14}O_2$ trotz seiner vollkommen neutralen Natur eine gewisse Verwandtschaft zu einer Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt besitzen müsse; die Untersuchungen

hatten sogar mit Deutlichkeit ergeben, daß aus ihm durch Verseifen eine Säure erhalten werden könnte.

I. Verseifung.

Das vollkommen bromfreie Produkt wurde mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge am Rückflußkühler und auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis es sich ganz gelöst hatte, was mehrere Stunden dauerte. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf alkalisch ausgeäthert, um etwa unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial zu entfernen, sodann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch eine weiße Trübung entstand. Hieran, sowie an dem auftretenden starken Geruch nach Fettsäure war zu erkennen, daß aus dem neutralen Körper eine Säure entstanden war, und die Vermutung lag deshalb außerordentlich nahe, daß das Produkt $C_8H_{14}O_2$ nur ein Lakton vorstellen könnte. In diesem Falle mußte durch die Verseifung eine Oxysäure entstehen; ich erhielt aber statt dessen eine gewöhnliche Fettsäure mit acht Kohlenstoffatomen. Man müßte annehmen können, daß diese Säure dieselbe sei, wie die aus dem Dibromid durch alkoholisches Kali entstandene; denn es hatte sich ja gezeigt, daß das neutrale Produkt nur einen intermediären Körper bei der Bildung der Säure darstellte und daß das Dibromid durch überschüssiges Alkali sofort ganz zur Säure augewandelt wurde.

Die Analysenwerte lassen aber einige Zweifel entstehen, ob die aus dem Dibromid direkt entstehende Säure identisch sei mit der über den neutralen Körper $C_8H_{14}O_2$ durch Verseifung erhaltenen. Denn letztere lieferte ein Silbersalz, dessen Silbergehalt im Vergleich zu dem des Silbersalzes der ersteren zu niedrig war.

0,2224 g Substanz gaben bei der Silberbestimmung 0,0914 g Ag. Gefunden wurden 41,10 % Ag. Die vollständige Analyse lieferte folgende Werte:

0,1811 g Substanz gaben 0,2540 g CO_2, 0,0868 g H_2O, 0,0745 g Ag.

Gefunden: 38,25 % C 5,36 % H 41,14 % Ag.
Ber. für $C_8H_{13}O_2Ag$: 38,55 „ „ 5,26 „ „ 43,30 „ „

Der auffallend niedrige Silberwert dieses Salzes ließ eine starke Verunreinigung der Säure vermuten, sodaß ich dieselbe noch zweimal destillierte, zuerst bei 11 mm Druck und 134°—135°, sodann bei 12 mm Druck und 130°—135°. Aus letzterer Fraktion wurde wieder das Silbersalz hergestellt.

Silberbestimmung:
0,1466 g Substanz gaben 0,0623 g Ag.
Gefunden: 42,41 % Ag.
0,1811 g Substanz gaben 0,0767 g Ag.
Gefunden: 42,35 % Ag.

Der Silbergehalt war also durch die Reinigung der Säure gestiegen, wich aber immer noch um 1 % vom theoretischen Wert ab.

Etwas bessere Werte erhielt ich für das Silbersalz der reduzierten Säure. Die ungesättigte Säure wurde mit Soda neutralisiert und nach Skita reduziert. Hierauf wurde sie wieder frei gemacht und das Silbersalz hergestellt.

Analysenwerte:
0,1709 g Substanz gaben 0,2703 g CO_2, 0,1056 g H_2O, 0,0812 g Ag.

Gefunden: 38,33 % C 6,15 % H 42,27 % Ag.
Ber. für $C_8H_{15}O_2Ag$: 38,40 „ „ 5,97 „ „ 43,03 „ „

Silberbestimmung.
0,1429 g Substanz gaben 0,0605 g Ag.
Berechnet: 43,03 % Ag.

Das Amid.

Obwohl die zuletzt erhaltenen Werte dafür sprachen, daß durch Verseifung des neutralen Produktes $C_8H_{14}O_2$ dieselbe Säure entsteht, wie bei der Behandlung des Dibromids mit Alkali, so erschien sie mir doch nicht zuverlässig genug; ich untersuchte daher das Amid. Dasselbe wurde in der bekannten Weise wie das Chlorid hergestellt und lieferte, aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, glänzende Kristallblättchen, die bei 113° schmolzen.

Analysenwerte:

0,1599 g Substanz gaben 0,3914 g CO_2, 0,1822 g H_2O.
Gefunden: 66,76 % C 12,75 % H.
0,1725 g Substanz gaben 0,4222 g CO_2, 0,1924 g H_2O.
Gefunden: 66,75 % C 12,48 % H.
Berechnet für $C_8H_{17}ON$: 66,82 „ „ 12,50 „ „

Diese Resultate liefern infolge ihrer Genauigkeit den Kernpunkt zu diesen Untersuchungen und bestätigen alle früheren Annahmen inbezug auf das neutrale Produkt und die daraus entstehende Säure. Schon früher nämlich war uns ein Säureamid begegnet, das den Schmp. 113° aufwies. Es war dies das Amid der Säure, die ich aus dem Dibromid durch wässriges Alkali erhalten hatte; eine Mischprobe dieses Amids mit dem zuletzt erhaltenen gab ebenfalls den Schmp. 113°. Dieser Umstand im Verein mit den Analysenresultaten, die auf eine Formel $C_8H_{17}ON$ hinwiesen, lieferte den ex-

perimentellen Beweis dafür, daß sowohl durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid, als auch durch Verseifung des hierbei entstehenden neutralen Produkts dieselbe Säure mit acht Kohlenstoffatomen entsteht und daß ferner der neutrale Körper nur ein Zwischenprodukt bei dem Übergang des Dibromids in die Säure darstellt.

Um jeden Zweifel über den Kohlenstoffgehalt des zuletzt dargestellten Amids zu beseitigen, wurde damit noch folgende Untersuchung angestellt: Es wurde mit konzentrierter Salzsäure etwa eine halbe Stunde im Bombenrohr erhitzt, wodurch es in die freie Säure übergeführt wurde. Aus dieser stellte ich das Silbersalz her.

Analysenwerte:

0,1405 g Substanz gaben 0,1906 g CO_2, 0,0761 g H_2O, 0,0612 g Ag.

Gefunden:	37,00 % C	6,06 % H	43,56 % Ag.
Ber. zu $C_8H_{15}O_2Ag$:	38,40 „ „	5,97 „ „	43,03 „ „

Obwohl die durch die Spaltung des Amids erhaltene Säure durchaus rein sein mußte, zeigte das Silbersalz einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, was auf einen Analysenfehler zurückgeführt werden muß. Leider reichte die Substanz nicht zur Kontrollbestimmung aus. Jedenfalls zeigt aber ein Vergleich der gefundenen Werte mit den theoretischen Zahlen eines Silbersalzes mit sieben Kohlenstoffatomen $C_7H_{13}O_2Ag$, daß das Amid und das entsprechende Silbersalz aus acht Kohlenstoffatomen besteht:

35,44 % C 5,48 % H 45,57 % Ag.

Obwohl die Verseifbarkeit des neutralen Produktes $C_8H_{14}O_2$ den Gang der Untersuchungen erheblich förderte, so war es doch noch nicht gelungen, in die Natur

der vorliegenden Verbindung einzudringen. Die einzig mögliche Annahme, dieselbe stelle ein Lakton dar, hatte sich nicht bestätigt, sodaß vor allen Dingen weiter versucht werden mußte, den Körper zu identifizieren und damit für den Reaktionsverlauf bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid einen Anhalt zu gewinnen.

Behandlung von $C_8H_{14}O_2$ mit Na_2CO_3.

Es stand unzweifelhaft fest, daß das fragliche Produkt acht Kohlenstoffatome enthalten mußte, aber verschiedene Anzeichen sprachen dafür, daß es ein Gemisch darstelle, so der unscharfe Siedepunkt, ferner die zwar unter sich sehr gut übereinstimmenden, aber von der Theorie etwas abweichenden Analysenwerte. Auch waren die Analysenresultate der Säure, die ich durch Verseifen des neutralen Produktes erhalten hatte, nicht ganz befriedigend. Der Umstand endlich, daß die erwähnte Säure, wie der Geruch bewies, bei der Reduktion mit Wasserstoff spurenweise wieder in den neutralen Körper überzugehen schien, bewies von neuem die große Verwandtschaft beider Produkte und ließ vermuten, daß im neutralen Körper auch Spuren von Säure vorhanden sein dürften. Um also ein Produkt zu erhalten, dessen Einheitlichkeit nicht in Frage stand, wurde folgendermaßen verfahren: Zunächst wurden etwa 50 g des neutralen Körpers mit Natriumkarbonat gut durchgeschüttelt, um eine etwa vorhandene Säure zu entfernen. Die Substanz wurde darauf mit Äther aufgenommen, mit $CaCl_2$ getrocknet und etwa sieben- bis achtmal im Vakuum destilliert. Auf diese Weise erhielt ich eine Fraktion, die bei 10 mm Druck und 94°

bis 95° überging. Die Menge derselben war allerdings im Vergleich zum Ausgangsmaterial äußerst gering; auch war das Produkt offenbar nicht einheitlich, gab aber Analysenwerte, die deutlich auf einen Kohlenstoffgehalt von sechs Atomen hinwiesen, sodaß jedenfalls durch diesen Versuch der Beweis erbracht wurde, daß der neutrale Körper Spuren von anderen Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt aufweist.

Analysenwerte:

0,1906 g Substanz gaben 0,4402 g CO_2, 0,1758 g H_2O.
Gefunden: 62,99 % C 10,32 % H.
Berechnet für $C_6H_{10}O_2$: 63,13 „ „ 8,77 „ „
Berechnet für den Ausgangsköper $C_8H_{14}O_2$: 67,56 % C, 9,93 % H.

Reduktion von $C_8H_{14}O_2$.

Da der Körper $C_8H_{14}O_2$ gegen Kaliumpermanganat unbeständig war, so lag es nahe, zu versuchen, durch Reduktion ein einheitliches Produkt zu erhalten. Die Reduktion wurde zunächst mit Palladiumchlorür als Katalysator nach Skita durchgeführt, wobei der ungesättigte Körper in einen gesättigten von durchaus anderem Geruch überging. Das reduzierte Produkt wurde mit Natriumsulfat getrocknet und dann rektifiziert. Die Hauptfraktion wurde bei 15 mm Druck und 75°—81° erhalten.

Analysenwerte:

a) 0,1691 g Subst. gaben 0,4163 g CO_2, 0,1696 g H_2O.
Gefunden: 67,15 % C 11,23 % H.
b) 0,1396 g Subst. gaben 0,3433 g CO_2, 0,1400 g H_2O.
Gefunden: 67,07 % C 11,22 % H.

c) 0,1358 g Subst. gaben 0,3343 g CO_2, 0,1371 g H_2O.

Gefunden:	67,14 % C	11,29 % H.
Berechnet zu $C_8H_{16}O_2$:	66,70 „ „	11,11 „ „

Obwohl also der Kohlenstoffwert etwas zu niedrig gefunden wurde, kann man wohl mit Sicherheit annehmen, daß aus dem neutralen Körper $C_8H_{14}O_2$ durch Reduktion $C_8H_{16}O_2$ entsteht.

Verseifung von $C_8H_{16}O_2$.

Etwa 20 g des gesättigten Körpers $C_8H_{16}O_2$ wurden mit überschüssiger Kalilauge auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch wurde unter gewöhnlichem Druck zunächst ein Öl abdestilliert, das durch seinen Geruch und die Semikarbazonbildung sich als Methylheptanon erwies. Die zweite Fraktion enthielt Spuren des durch seinen Geruch erkennbaren Alkohols $C_6H_{14}O$, dessen Entstehung unten beschrieben ist. Die zurückbleibende Lösung der Alkalisalze wurde zur Trockne eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt und aus dem Rückstand, der das Kalisalz einer organischen Säure enthielt, das Silbersalz dargestellt.

Analysenwerte:

0,2373 g Subst. gaben	0,3403 g CO_2	0,1324 g H_2O	0,1 g Ag.
Gefunden:	39,11 % C	6,23 % H	42,14 % Ag.
Ber. für $C_8H_{15}O_2Ag$:	38,25 „ „	5,9 „ „	43,03 „ „

Silberbestimmungen:

0,1871 g Substanz gaben	0,0790 g Ag.
Gefunden:	42,22 % Ag.

0,1150 g Substanz gaben 0,0488 g Ag.
Gefunden: 42,43 % Ag.
Berechnet für $C_8H_{15}O_2Ag$: 43,03 „ „

Reduktion von $C_8H_{14}O_2$ mit Natrium.

Während bei der Skitaschen Reduktion nur die ungesättigte Natur des Körpers $C_8H_{14}O_2$ aufgehoben wurde, dagegen der Kohlenstoffgehalt und die übrige Natur desselben erhalten blieben, trat auffallenderweise durch Reduktion mit metallischem Natrium eine teilweise Spaltung des Moleküls ein.

19 g des getrockneten Öles in der zehnfachen Menge absolutem Alkohol gelöst, wurden allmählich mit 19 g Natrium versetzt. Aus dem Reaktionsgemisch ging mit Wasserdampf ein Öl über, das mehrere Tage mit Natriumsulfat getrocknet und sodann im Vakuum gereinigt wurde. Es ging bei 12 mm Druck zwischen 95° uud 110° über und erwies sich als beständig gegen Permanganat.

Analysenwerte:

0,1725 g Substanz gaben 0,4492 g CO_2, 0,2027 g H_2O.
Gefunden: 71,02 % C 13,15 % H.

0,1382 g Substanz gaben 0,3597 g CO_2, 0,1649 g H_2O.
Gefunden: 70,98 % C 13,35 % H.

Berechnet für ein Alkohol von der Bruttoformel $C_6H_{14}O$:
70,58 % C 13,73 % H.

Oxydation von $C_6H_{14}O$.

Zu einem halben Gramm Substanz wurde auf dem Wasserbade eine Lösung von Chromtrioxyd in verdünnter

Schwefelsäure tropfenweise zugegeben, und zwar auf drei Moleküle Substanz ein Molekül Chromtrioxyd. Nach 15 Minuten war die Reaktion beendet. Mit Wasserdampf ging ein aldehydartig riechendes, ungesättigtes Öl über, das auch, nach den allerdings nicht ganz einwandfreien Reaktionen zu urteilen, einen Aldehyd darstellte. Es reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab mit Kaliumbisulfit eine kristallinische Fällung. Wegen des Ausbleibens des Silberspiegels und der geringen Zuverlässigkeit der Reaktion mit $NaHSO_3$ möchte ich jedoch die Aldehydnatur von $C_6H_{14}O$ nicht als ganz sicher hinstellen.

Über die durch Reduktion von $C_8H_{14}O_2$ mit Natrium und Alkohol entstehende Säure.

Neben dem Alkohol $C_6H_{14}O$, dessen Bildung und Oxydation soeben beschrieben wurden, hatte sich bei der Reduktion von $C_8H_{14}O_2$ mit Natrium eine Säure mit ebenfalls acht Kohlenstoffatomen gebildet.

Nachdem aus dem Reduktionsgemisch der Alkohol durch Wasserdampf entfernt war, wurde aus dem Kolbenrückstande durch Ansäuern und Ausäthern eine ungesättigte Säure erhalten, die nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ bei 12 mm Druck und 120°—145° destilliert wurde.

Silberbestimmung:

a) 0,1871 g Substanz gaben 0,0784 g Ag.
Gefunden: 41,88 % Ag.

b) 0,1680 g Substanz gaben 0,0706 g Ag.
Gefunden: 42,02 % Ag.
Berechnet für $C_8H_{13}O_2Ag$: 43,33 % Ag.

Vollständige Analyse:

0,1758 g Substanz gaben 0,2495 g CO_2, 0,0960 g H_2O, 0,0740 g Ag.

Gefunden:	38,71 % C	6,11 % H	42,09 % Ag.
Ber. für $C_8H_{13}O_2$:	38,56 „ „	5,26 „ „	43,31 „ „

Die gefundenen, mit der Theorie wenig gut stimmenden Werte besagten, daß die Säure verunreinigt sein müsse und kein einheitliches Produkt darstelle. Sie wurde deshalb nach Paal reduziert und zeigte nunmehr einen wesentlich besseren Siedepunkt, der bei einem Vakuum von 15 mm Druck bei 105° lag.

Analysenwerte:

0,1716 g Substanz gaben 0,4150 g CO_2, 0,1689 g H_2O.

Gefunden:	65,96 % C	11,02 % H.
Berechnet für $C_8H_{16}O_2$:	66,65 „ „	11,11 „ „

Die Ergebnisse dieser Analyse befriedigen ebenfalls nicht; ein Vergleich beider Analysenresultate mit den theoretischen Werten einer Säure mit sieben Kohlenstoffatomen läßt es jedoch unzweifelhaft erscheinen, daß hier eine Säure mit acht Kohlenstoffatomen vorliegt.

Ber. für $C_7H_{11}O_2Ag$: 35,75 % C 4,72 % H 46,99 % Ag.

Für die freie gesättigte Säure $C_7H_{14}O_2$

berechnet: 64,61 % C 10,76 % H.

Oxydation von $C_8H_{14}O_2$ mit Kaliumpermanganat.

Weder beim gebromten Methylheptanon, noch bei dem aus ihm entstandenen $C_8H_{14}O_2$ war es gelungen, einen wirklichen Abbau der Kohlenstoffkette zu erzielen, insofern, als die bei der beabsichtigten Spaltung auftretenden Produkte, oder wenigstens eines derselben, wieder den ursprünglichen Kohlenstoffgehalt aufwiesen.

Es wurde daher versucht, den Körper $C_8H_{14}O_2$ mit Kaliumpermanganat zu oxydieren; das Ergebnis war, daß zwei neue Körper mit je sechs Kohlenstoffatomen entstanden. Eine Probe der Substanz wurde in der Kälte mit einer 1%igen Permanganatlösung so lange geschüttelt, bis die Rotfärbung bestehen blieb, das Reaktionsprodukt darauf mit Wasserdampf destilliert und der zum Braunstein abfiltrierte Rückstand eingedampft. Aus den so erhaltenen Kaliumsalzen wurde die Säure freigemacht, deren Silbersalz folgende Werte lieferte:

a) 0,1790 g Substanz gaben 0,2107 g CO_2, 0,0795 g H_2O, 0,0873 g Ag.

Gefunden: 32,10% C 4,97% H 48,77% Ag.

b) 0,1611 g Substanz gaben 0,1887 g CO_2, 0,0713 g H_2O.

Gefunden: 31,92% C 4,95% H 48,83% Ag.

Ber. für $C_6H_{11}O_2Ag$: 32,29 „ „ 4,93 „ „ 48,41 „ „

Bei der Wasserdampfdestillation war ein hellgrün gefärbtes, gesättigtes Öl übergegangen, das mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum destilliert wurde. Die Hauptfraktion erhielt ich zwischen 99° und 100° bei 12 mm Druck. Die Analyse gab zwar keine genauen Werte, zeigte aber wenigstens, daß auch dieser Körper ebenso wie die dazu gehörige Säure sechs Kohlenstoffatome aufweist.

0,1386 g Substanz gaben 0,3237 g CO_2, 0,1285 g H_2O.

Gefunden: 63,70% C 10,37% H.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2$: 63,13 „ „ 8,77 „ „

Spaltung des Methylheptanons mit Chromtrioxyd.

Die Abbauversuche mit Methylheptanon lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß mit alkalischen Oxyda-

tionsmitteln keine direkte Spaltung der Kohlenstoffkette herbeigeführt wird. Im Vergleich hierzu war es von Interesse zu erfahren, wie das Methylheptanon durch Chromsäure verändert würde.

10 g Methylheptanon wurden mit einer Lösung von 15,6 g CrO_3 in überschüssiger Schwefelsäure am Rückflußkühler so lange gekocht, bis vollständige Grünfärbung eingetreten war, was einige Stunden dauerte. Die Flüssigkeit wurde hierauf alkalisch gemacht und zur Entfernung etwa unverändert gebliebener Substanz mit Wasserdampf behandelt. Aus dem Rückstand wurde durch nunmehriges Ansäuren eine Säure erhalten, die bei 18 mm Druck zwischen 90 und 100° destilliert wurde. Nach dem Geruch zu urteilen, war sie mit etwas Essigsäure vermischt, die sich bei der Vakuumdestillation verflüchtigte. Die Silberbestimmung des Silbersalzes der entstandenen Säure lieferte folgende Werte:

0,1773 g Substanz gaben 0,0880 g Ag.
Gefunden: 49,64 % Ag.
Berechnet zu $C_6H_9O_2Ag$: 48,87 „ „

Es ergibt sich also aus dieser Untersuchung mit großer Wahrscheinlichkeit, daß das Methylheptanon in eine Säure mit sechs Kohlenstoffatomen und in Essigsäure gespalten wurde.

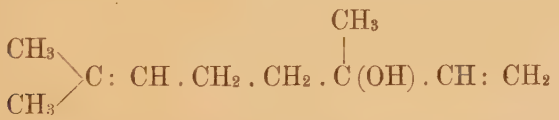
Dritter Teil.

Über den Aufbau eines Körpers mit zehn Kohlenstoffatomen aus Methylheptanon.

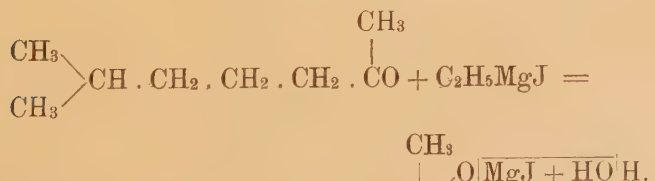
Bei den Versuchen, das Methylheptanon abzubauen, traten, wie im zweiten Teil dargelegt ist, Schwierigkeiten auf. Der Aufbau mit Methylheptanon als Ausgangskörper zu einem Körper von höherem Kohlenstoffgehalt vollzog sich im Gegensatz hierzu sehr elegant und der Erwartung entsprechend.

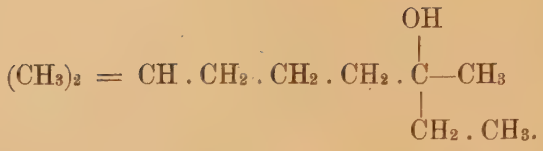
Aldehyde und Ketone addieren bekanntlich leicht Magnesiumhalogenalkyl, erstere unter Bildung sekundärer, diese unter Bildung tertiärer Alkohole. Dementsprechend war zu erwarten, daß sich das Methylheptanon durch Einwirkung von Magnesiumjodäthyl in einen tertiären Alkohol mit zehn Kohlenstoffatomen verwandeln würde. Dies war der Fall. Der entstandene Körper zeichnete sich besonders bei feiner Verteilung durch einen wundervollen Geruch und durch große Einheitlichkeit aus. Der Geruch wies ihn in die Reihe des Geraniols, Coriandrols und Linalools, und bereits die physikalischen Eigenschaften zeigten, daß der neue Körper mit dem Linalool verwandt sein müsse.

Das Linalool ist ein tertiärer Alkohol, der im Pflanzenreich außerordentlich verbreitet vorkommt, oft als Begleiter des Methylheptenons und Geraniols. Es wurde zuerst von Grosser isoliert, jedoch gab ihm dieser eine falsche Bruttoformel. Es herrschte anfangs überhaupt Unklarheit über die Natur des Körpers, bis man im Jahre 1891 fand, daß das Linalool in die Reihe der Methanderivate gehöre und daß es ein Alkohol mit zwei Doppelbindungen darstelle. 1895 erhielten Tiemann und Semmler bei der Oxydation des Linalools Azeton und Laevulinsäure und schlossen hieraus und aus der leichten Reduzierbarkeit durch Zinkstaub, endlich aus den physikalischen Konstanten auf die tertiäre Alkoholnatur des Linalools. Nachdem man so schließlich die Konstitution desselben erforscht und die Formel



dafür aufgestellt hatte, wurde auch versucht, das Linalool synthetisch darzustellen. So ließen Tiemann und Schmidt auf das Methylheptenon Zink und Jodallyl einwirken und gelangten zum Homolinalool. Ein Analogon hierzu stellt die erwähnte Synthese eines Alkohols aus dem Methylheptanon dar.

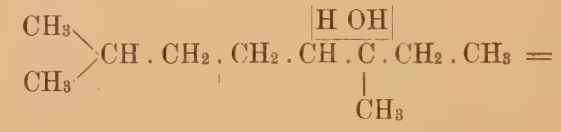


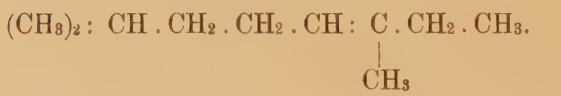


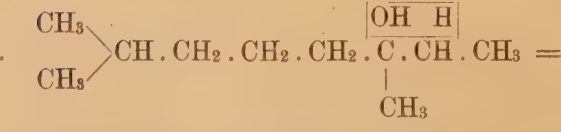
Ein Vergleich der Formel des so erhaltenen Körpers mit der des Linalools besagt, daß ein gesättigtes Linalool entstanden sein muß.

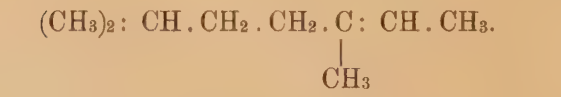
Dehydration des erhaltenen Alkohols.

Die Abspaltung von Wasser aus Alkoholen ist zur Feststellung der Beziehung der Terpenalkohole zu den Kohlenwasserstoffen von besonderer Bedeutung geworden. Auch hier wurde mit Erfolg versucht, durch wasserentziehende Mittel aus dem Alkohol einen ungesättigten Kohlenwasserstoff herzustellen. Die Reaktion ging jedenfalls so vor sich, daß das Hydroxyl entweder mit einem Wasserstoffatom der benachbarten Methylengruppen oder der Methylgruppe austritt, etwa in folgender Weise:

I. 



II. 



III. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH) - CH_2 \cdot CH_3 =$

$C\,H\,H_2$

$(CH_3)_2\!:\!CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2\,CH_3.$

$\|$

$CH_2.$

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff konnte trotz seines ungesättigten Charakters nicht nach der Paalschen Methode reduziert werden, zeigte sich aber aufnahmefähig für ein Molekül Brom.

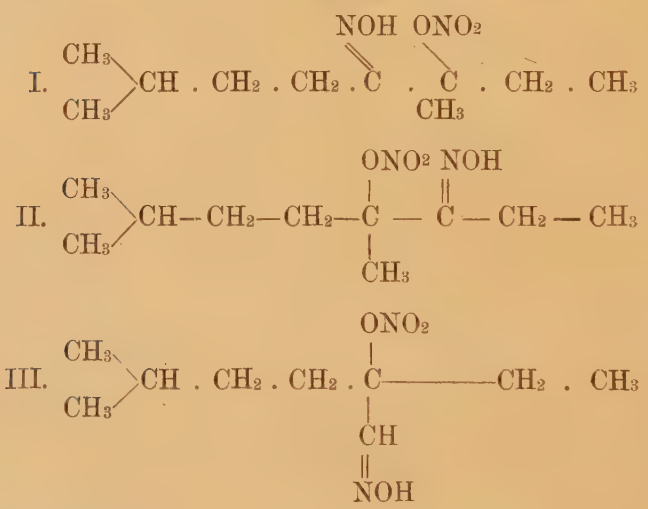
Versuche zur Darstellung des Nitrosochlorids und des Nitrosats aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$.

Wie Tilden zuerst beobachtet hat, besitzen Terpene die Fähigkeit, sich mit Nitrosylchlorid zu verbinden. Wallach hat dann gezeigt, daß nicht nur eine große Zahl von Terpenen, sondern auch andere ungesättigte Verbindungen sich in entsprechende Nitrosylchloridverbindungen verwandeln und so Substanzen liefern, die infolge ihrer Umsetzungsfähigkeit hervorragende Bedeutung besitzen. Um so auffallender mußte es sein, daß der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ wenig Neigung zeigte, ein festes Nitrosochlorid zu liefern. Statt dessen entstand ein blaues Öl, das sich allerdings ebenso wie andere Nitrosochloride mit Natriummethylat unter Bildung eines ketonartig riechenden Körpers zerlegen ließ. Ob falsche Versuchsbedingungen die Nitrosochloridbildung verhinderten oder ob eine solche tatsächlich hier nicht möglich ist, wurde nicht einwandfrei entschieden, es steht aber fest, daß der Kohlenwasser-

stoff leichter als zur Bildung des Nitrosochlorids zu der des Nitrosats befähigt ist.

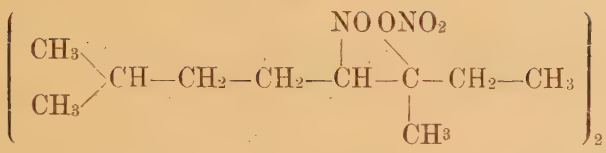
Unter Nitrosaten verstehen wir hier Additionsprodukte von N_2O_4 zu Terpen, wie sie zuerst von Wallach hergestellt und ihrem Bau nach richtig gedeutet wurden. Ihre Entstehung und Konstitution ist analog der der Nitrosochloride, nur daß anstelle des Chlors das ONO_2-Radikal getreten ist[1]).

Wenn man die drei möglichen Formeln des Kohlenwasserstoffs in Betracht zieht, so würden sich folgende Möglichkeiten für das Nitrosat ergeben:



Neben diesen Formeln kommt aber noch die bimolekulare Schreibweise in Betracht, die für die erste Formel folgende sein würde:

1) A. 241 (1887), 288.

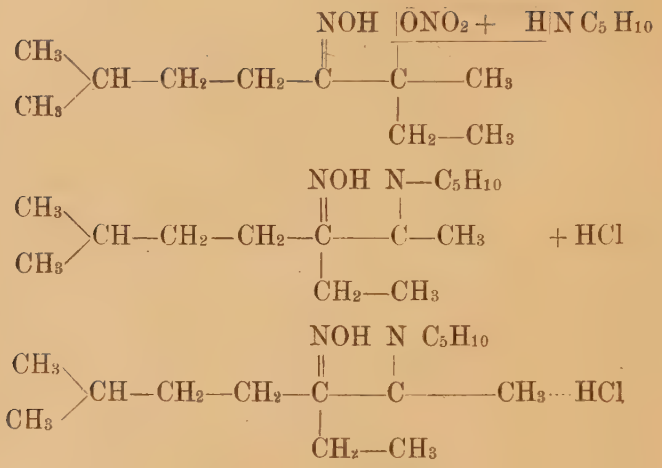


Für die beiden anderen Formeln würde dementsprechend ebenfalls Aufhebung der doppelten Bindung und Wanderung des Oximwasserstoffatoms nach dem zugehörigen C-Atom eintreten. Beide Schreibweisen haben nach den Untersuchungen, die mit Nitrosaten angestellt wurden, ihre Berechtigung. Man hat nämlich gefunden, daß die festen Verbindungen bimolekulare Nitrosoverbindungen vorstellen, die aber monomolekular als Isonitrosoverbindungen (Oxime) reagieren.

Das Nitrolamin.

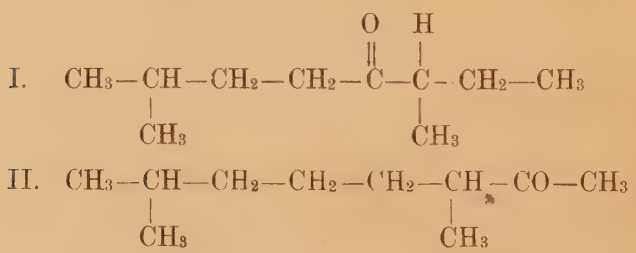
Die Nitrosate eignen sich allerdings gut zur Charakterisierung ungesättigter Verbindungen, weil sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit die Abscheidung der betreffenden Substanz ermöglichen. Andererseits sind sie zur Identifizierung nicht recht brauchbar, weil sich ihr Schmelzpunkt wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht genügend scharf bestimmen läßt.

Wallach fand nun, daß in den Nitrosochloriden und Nitrosaten das Säureradikal sich leicht gegen stickstoffhaltige Reste austauschen läßt und daß dabei basische Körper von großer Kristallisationsfähigkeit entstehen, die sich daher zur Identifizierung von Verbindungen vorzüglich eignen. Er nannte sie Nitrolamine. So wurde aus dem erhaltenen Nitrosat mit Piperidin ein Nitrolamin hergestellt, das sich als Base leicht in das entsprechende Chlorhydrat überführen ließ.



Abspaltungsreaktion des Nitrosats.

Da, wie erwähnt, die Nitrosate als Oxime reagieren, so war zu erwarten, daß man durch Abspalten des Salpetersäurerestes zum Oxim und von diesem durch Einwirkung von Säure zu einem Keton von folgenden möglichen Formeln gelangen müsse:



Die Untersuchung ergab jedoch, daß sich das Oxim sehr schwer isolieren ließ und daß aus ihm kein reines Keton, sondern höchstwahrscheinlich methoxylierte bezw. azetylierte Verbindungen entstanden. Obwohl über die Konstitution der letzteren noch keine Klarheit herrscht,

möchte ich doch im folgenden der Kürze wegen von Methoxyl- bezw. Azetyl-Ketonen und ebenso von einem Methoxyl- bezw. Azetyl-Oxim reden. Daß Ketone entstanden waren, mußte man aus dem Geruch und aus der Semikarbazonbildung schließen; diese trat allerdings weder bei dem gesättigten Azetylketon, noch bei dem ungesättigten und gesättigten Methoxylketon auf, sondern nur bei der ungesättigten Azetylverbindung, und auch hier nur nach langem Stehen. Es lag deshalb die Frage nahe, ob bei diesen Körpern die Semikarbazonbildung überhaupt schwer stattfindet oder ob Verunreinigung die Ausscheidung hemmt. Die weitere Untersuchung lieferte das interessante Ergebnis, daß letztere Annahme die richtige sein muß; denn nach Reinigung des entstandenen Semikarbazons und Aufspaltung mit Schwefelsäure erhielt ich ein Öl, das nach wenigen Augenblicken ein Semikarbazon lieferte.

Experimentelles.

Darstellung eines gesättigten tertiären Alkohols aus Methylheptanon.

Der tertiäre Alkohol wurde durch die Grignardsche Synthese dargestellt, indem zu einer trockenen ätherischen Lösung von Magnesiumjodäthyl eine Lösung von Methylheptanon in trocknem Äther gegeben wurde. Die Mischung wurde zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht, sodann gekühlt, mit Eis versetzt, der Äther abdestilliert und der entstandene Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Er wurde darauf über Pottasche getrocknet und unter gewöhnlichem Druck destil-

liert, wobei er zwischen 195,5° bis 197° als wasserhelles, zähes Öl überging.

Analysenwerte:

0,1462 g Substanz gaben 0,4074 g CO_2, 0,1832 g H_2O.
Gefunden: 76,00 % C, 14,02 % H.
Berechnet für $C_{10}H_{22}O$: 75,95 „ „ 13,92 „ „

Die von Herrn Geheimrat Wallach bestimmten Konstanten sind:

$d_{20} = 0{,}8280$
$\alpha_{20} = 48°54$
$n_D = 1{,}4335$

2) Die Abspaltung von Wasser aus dem Alkohol.

Der Alkohol wurde mit der dreifachen Menge geschmolzenen Chlorzinks eine halbe Stunde auf dem Metallbade bei etwa 170° am Rückflußkühler erhitzt und der entstandene Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert. Er wurde möglichst vom Wasser befreit und darauf zweimal über Natrium destilliert, um etwa unverändert gebliebenen Alkohol zu entfernen. Er ging unter gewöhnlichem Druck fast vollständig zwischen 162°—163° über.

Analysenwerte:

a) 0,1292 g Substanz gaben 0,4041 g CO_2, 0,1607 g H_2O.
Gefunden: 85,30 % C, 13,92 % H.
b) 0,1799 g Substanz gaben 0,5614 g CO_2, 0,2295 g H_2O
Gefunden: 85,11 % C, 14,27 % H.
Berechnet für $C_{10}H_{20}$: 85,71 „ „ 14,32 „ „

Versuche zur Darstellung des Nitrosochlorids und Nitrosats aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$.

Während Tildens Verfahren zur Darstellung von Nitrosochloriden ziemlich beschwerlich war und schlechte Ausbeuten lieferte, gelang es Wallach, einen einfachen Weg zu finden, auf dem Terpene durch Überführung in Nitrosochloride rasch und sicher charakterisiert werden konnten, nämlich durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf ein kaltgehaltenes Gemisch von Terpen und Amyl- oder Äthylnitrit. Zur Darstellung des Nitrosochlorids aus dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ versetzte ich 1 g desselben mit 2 g Äthylnitrit und $^1/_2$ g Eisessig. Zu dieser Mischung, die stark gekühlt wurde, ließ ich unter Umschütteln eine Lösung der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure und $^1/_2$ g Eisessig tropfen, wobei sich die Reaktionsflüssigkeit dunkelgrün färbte. Sie wurde mit Äthylalkohol versetzt und in der Kälte stehen gelassen. Es trat aber keine Bildung eines festen Körpers auf, sondern ich erhielt nur ein dunkelblaues, dickflüssiges Öl. Daß sich aber ein Nitrosochlorid gebildet hatte, konnte man daraus schließen, daß sich der gebildete Körper ziemlich leicht durch Natriumalkoholat zerlegen ließ und dabei ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl lieferte. Es würde dies der allgemeinen Reaktion der Nitrosochloride entsprechen, durch Einwirkung von Alkali das Chloratom abzuspalten und ein Oxim zu bilden.

Das Nitrosat.

Dieses wurde entsprechend der Vorschrift von Wallach[1]) und analog der Bildungsweise des Nitrosochlorids dargestellt, indem anstatt konzentrierter Salzsäure konzentrierte Salpetersäure angewandt wurde. 10 g Kohlenwasserstoff wurden mit 20 g frisch bereitetem Äthylnitrit und 5 g Eisessig versetzt und unter guter Kühlung und starkem Schütteln eine Lösung von 10 g konzentrierter Salpetersäure in 5 ccm Eisessig langsam zugegeben. Das Nitrosat schied sich bald als schweres Öl aus. Ich versetzte darauf das ganze Reaktionsprodukt mit soviel Äthylalkohol, bis eine schwache Trübung eintrat, und ließ es einige Stunden in einer guten Kältemischung stehen. Das Nitrosat schied sich hierdurch in Form von weißen Kristallen ab, die abfiltriert, mit Äthylalkohol gut gewaschen, getrocknet und aus Azeton umkristallisiert wurden. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von 99°.

Obwohl sich die Verbindung schon bei gelindem Erwärmen unter Verpuffen zersetzt, läßt sie sich unter einiger Vorsicht analysieren. Die Substanz wurde hierzu nicht im Schiffchen, sondern mit Kupferoxyd vermischt, verbrannt. Da die Kupferoxydschicht, welche die Substanz enthielt, möglichst lang war, konnte eine völlig gleichmäßige Zersetzung erzielt werden.

Analysenwerte:

a) 0,1582 g Subst. gaben 0,3058 g CO_2, 0.1125 g H_2O.

Gefunden: 52,72 % C, 7,95 % H.

1) Ann. 245 (1888). 243. 258. 260. 270.

b) 0,1527 g Subst. gaben 0,2954 g CO_2, 0,1231 g H_2O.

Gefunden:	52,76 % C,	9,02 % H.
Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_4$:	51,73 „ „	8,6 „ „

N-Bestimmung:

0,1831 g Subst. gaben 20,1 ccm N (über 33% iger Kalilauge (18° 750 mm).

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_4$:	12,07 % N.
Gefunden:	12,45 „ „

Trotz des gleichmäßigen Verlaufes der Verbrennung erhielt ich hiernach keine befriedigenden Analysenresultate.

Das Nitrolamin.

Eine Probe des Nitrosats wurde mit etwas Alkohol und einem geringen Überschuß von Piperidin übergossen und schwach erwärmt, bis das Nitrosat in Lösung ging. Mit Wasser verdünnt entstand aus dem Reaktionsgemisch ein Kristallbrei. Das ausgeschiedene Produkt wurde mit wenig kaltem Eisessig nochmals in Lösung gebracht, die Lösung mit Wasser verdünnt, von ausgeschiedenen, nicht basischen Anteilen durch Filtrieren durch ein feuchtes Filter befreit und das Nitrolamin durch Ammoniak gefällt. Der neue Körper stellte eine klebrige schwammige Masse dar, die erst im Verlauf von einigen Tagen kristallinisch wurde. Die erhaltenen Kristalle, die durch Umkristallisieren schwer zu reinigen waren und etwas klebrig blieben, wurden in trocknem Äther gelöst und durch einen trocknen Chlorwasserstoffstrom in das Chlorhydrat übergeführt, das als schneeweiße Masse ausfiel. Diese wurde mit Äther gut gewaschen und auf Ton getrocknet.

Zur Chlorbestimmung des Nitrolaminchlorhydrats wurden 0,1897 g Substanz in Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst und aus der heißen Lösung das Chlor durch eine etwa 10%ige Silbernitratlösung ausgefällt. Gefunden 12,18 % Chlor, berechnet für $C_{15}H_{22}N_2OCl$ 12,21 % Chlor.

Über die Abspaltung von Salpetersäure aus dem Nitrosat.

I. Durch Natriummethylat.

Ein geringer Überschuß der auf ein Atom berechneten Menge Natrium wurde in Methylalkohol gelöst und das ganze auf dem Wasserbade etwa 15 Minuten erwärmt. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging ein schwerflüchtiges Öl über. Dasselbe war ziemlich leicht löslich in Wasser, hatte einen angenehmen Geruch und zeigte sich gegen Kaliumpermanganat unbeständig. Es wurde über Pottasche getrocknet und unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei es mit geringer Zersetzung zwischen 255° bis 265° überging, unter 16 mm Druck ließ es sich bei etwa 145° destillieren, wodurch ich ein gelbes, dickflüssiges Öl erhielt.

Analysenwerte:

a) 0,1758 g Subst. gaben 0,4359 g CO_2. 0,1752 g H_2O.
Gefunden: 67,63 % C, 11,18 % H, 9,23 % N.

b) 0,2483 g Subst. gaben 0,6113 g CO_2, 0,2503 g H_2O.
Gefunden: 67,15 % C, 11,28 % H., 9,46 % N.

für $C_{10}H_{20}ON$ (reines Oxim):	Berechnet für $C_{11}H_{24}O_2N$ (Methoxyloxim):
70,60 % C,	65,35 % C,
11,70 „ H,	11,88 „ H,
8,23 „ N.	6,93 „ N.

Diese Zahlen besagen, daß das entstandene Öl nicht das erwartete reine Oxim sein kann, sondern daß es vielleicht ein Gemisch eines Oxims und eines methoxylierten Oxims darstellt. Da aber nicht gezweifelt wurde, daß der Körper die Oximgruppe trage, so wurde versucht, ihn in ein Keton überzuführen.

Das Öl wurde mit verdünnter Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Hierdurch entstand ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges, in Wasser schwer lösliches Öl von ketonartigem Geruch. Es wurde über Pottasche getrocknet und sodann zwischen 205° und 225° destilliert.

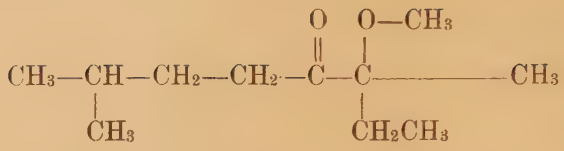
Analysenwerte:

a) 0,2169 g Substanz gaben 0,5686 g CO_2, 0,2430 g H_2O.
Gefunden: 71,49 % C 12,54 % H.

b) 0,1144 g Substanz gaben 0,2955 g CO_2, 0,1144 g H_2O.
Gefunden: 70,45 % C 10,84 % H.

Berechnet	
reines Keton	Methoxylketon
($C_{10}H_{20}O$)	($C_{11}H_{22}O_2$)
76,92 % C	70,97 % C
12,82 „ H	11,83 „ H

Diese Zahlen verstärken die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Abspaltung des Salpetersäurerestes aus dem Nitrosat die Methoxylgruppe in das Molekül eingetreten sein muß; denn es erscheint ganz unmöglich, die Existenz eines reinen Ketons hier anzunehmen, da der Kohlenstoffgehalt viel zu niedrig gefunden wurde. Man könnte demnach etwa folgende Formel für den gefundenen Körper annehmen:



II. Abspaltung durch Natriumacetat.

Da es offenbar nicht gelungen war, durch die dargestellte Einwirkung von Natriummethylat auf das Nitrosat zu einem Keton mit zehn Kohlenstoffatomen zu gelangen, so wurde versucht, durch ein anderes Abspaltungsmittel, und zwar Natriumazetat, das Ziel zu erreichen. Das Nitrosat wurde mit dem gleichen Gewichtsteil wasserfreiem Natriumazetat und dem doppelten Gewichtsteil Eisessig auf dem Wasserbade zunächst ganz schwach erwärmt. Nach beendeter Reaktion, die sehr glatt verlief, wurde etwa fünfzehn Minuten lang etwas stärker erhitzt und darauf das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf behandelt. Das so erhaltene Oxim wurde aus dem Destillat durch Ausäthern gewonnen und sogleich mit Schwefelsäure umgesetzt. Auf diese Weise erhielt ich ebenfalls einen ungesättigten, ketonartigen Körper, der denselben Siedepunkt zeigte wie die „Methoxylverbindung“, nämlich 205°—225°

Analysenwerte:

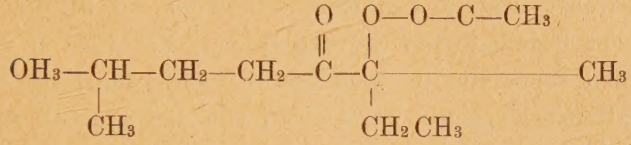
0,2212 g Substanz gaben 0,5912 g CO_2, 0,2280 g H_2O.

Gefunden: 72,89 % C 11,54 % H.

Berechnet:

reines Keton	azetyliertes Keton
$C_{10}H_{20}O$	$C_{12}H_{22}O_3$
76,92 % C	63,16 % C
12,82 „ H	11,58 „ H

Der gefundene Wert liegt also zwischen dem für das reine und den für das azetylierte Keton berechneten. Man muß also auch hier annehmen, daß ein Gemisch vorliegt, und daß vielleicht zum Teil ein Körper von folgender Formel entstanden ist:



also eine Azetylverbindung. Diese zeigte im Gegensatz zur Methoxylverbindung die Fähigkeit, ein Semikarbazon zu bilden. Das Keton wurde mit einem starken Überschuß einer Lösung von Natriumacetat und Semikarbazidchlorhydrat versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Es schied sich eine schwammige Masse aus, die durch Ausziehen mit Ligroin von allen öligen Bestandteilen gereinigt wurde. Auf diese Weise erhielt ich ein festes Produkt, das ich mit verdünnter Schwefelsäure behandelte. Durch darauf folgende Wasserdampfdestillation erhielt ich ein Öl, das mit Semikarbazid fast augenblicklich ein Semikarbazon gab. Dasselbe wurde aus Methylalkohol umkristallisiert und schmolz bei 128°.

Reduktionsversuche mit den aus dem Nitrosat durch Salpetersäureabspaltung erhaltenen Körpern.

Da das ungesättigte Oxim, das aus dem Nitrosat durch Einwirkung von Natriummethylat entstanden war, sich in Wasser leicht löste, so wurde die wässrige Suspension ohne Zusatz von Alkohol nach Skita reduziert; die Reduktion ging jedoch sehr schwer, sodaß sie öfters

abgebrochen und das Oxim zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert werden mußte. Nach der Reduktion konnte man eine leichte Veränderung des Geruches beobachten.

Bedeutend leichter als das Oxim ließen sich die erhaltenen Ketone reduzieren: obwohl sie in Wasser schwer löslich waren, wurden sie, um Verluste zu vermeiden, ebenfalls in wässriger Lösung reduziert. Die erhaltenen Körper zeigten einen von den ungesättigten durchaus verschiedenen Geruch, der besonders bei der gesättigten Azetylverbindung an Methylheptanon erinnerte. Auffallend ist es, daß die letztere im Gegensatz zu der entsprechenden ungesättigten Verbindung kein Semikarbazon gab.

Zusammenfassung.

1. Das Methylheptanon wurde zu Methylheptanylamin abgewandelt und dieses genau charakterisiert.

2. Durch Einwirken von Natriumhypobromit auf Methylheptanon ensteht eine Säure mit acht Kohlenstoffatomen.

3. Das Methylheptanon läßt sich durch Umsetzung mit zwei bezw. drei Molekülen Brom in ein Di- bezw. Tribromid überführen.

4. Aus diesen Körpern entsteht durch Bromwasserstoffabspaltung mittels Alkali neben einem Zwischenprodukt $C_8H_{14}O_2$ eine Säure mit derselben Bruttoformel.

5. Durch Verseifen des Zwischenproduktes $C_8H_{14}O_2$ durch Alkali entsteht dieselbe Säure.

6. Das Methylheptanon wird durch Chromsäureoxydation in eine Säure mit sechs Kohlenstoffatomen und wahrscheinlich Essigsäure gespalten.

7. Auch das Methylheptenon liefert durch Bromieren und Bromwasserstoffabspaltung eine Säure.

8. Durch Einwirken von Magnesiumäthyljodid auf das Methylheptanon entsteht gesättigtes Linalool, das sich durch Wasserabspaltung in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ überführen läßt.

9. Aus letzterem entsteht über das Nitrosat ein neues Keton.

Lebenslauf.

Ich, Paul Schulze, deutscher Staatsangehöriger, wurde am 27. März 1885 zu Chicago Jll. U. S. A. geboren, wo ich den ersten Schulunterricht genoß. Meine weitere Vorbildung erhielt ich auf dem Gymnasium zu Liegnitz i./Schl., dem städtischen Realgymnasium zu Charlottenburg und den Gymnasien in Brieg, Bez. Breslau und Neustadt O./Schl. Nach bestandener Reifeprüfung studierte ich von Ostern 1906 bis Ostern 1908 Rechtswissenschaft und Nationalökonomie in Marburg, Leipzig und Breslau. Hierauf studierte ich Chemie in Göttingen, wo ich bis zu meiner Promotion blieb.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren besucht:

In Marburg: Enneccerus, Troeltsch, Leonhard.

In Leipzig: Sohm, Strohal, Bücher, Lamprecht, Friedberg, Eulenburg, Döllken, Seiffert, Hasse.

In Breslau: Heilborn, Fischer, Schott, Meyer, Dahn, Engelmann.

In Göttingen: Kötz, Wilke-Dörfurth, Zsigmondy, Tammann, Coehn, Sielisch, Borsche, Riecke, Koch, Mügge, Wallach.